



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial
pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Ing. NĂSUI MIRCEA

TEZĂ DE DOCTORAT

FILME EPITAXIALE OBȚINUTE PRIN METODE
CHIMICE UTILIZATE ÎN ARHITECTURI
SUPRACONDUCTOARE PE BAZĂ DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Conducător științific:

Prof. dr.ing. Lelia Ciontea

UNIVERSITATEA TEHNICA
DIN CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE INGINERIA MATERIALELOR SI A MEDIULUI

2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară: 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție: 1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: Proiect de dezvoltare a studiilor de doctorat în tehnologii avansate- ”PRODOC”

Cod Contract: POSDRU 6/1.5/S/5

Beneficiar: Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

FACULTATEA DE INGINERIA MATERIALELOR SI A MEDIULUI

Ing. NĂSUI MIRCEA

TEZĂ DE DOCTORAT

**FILME EPITAXIALE OBȚINUTE PRIN METODE
CHIMICE UTILIZATE ÎN ARHITECTURI
SUPRACONDUCTOARE PE BAZĂ DE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$**

COMISIA

Președinte:	Prof. dr. ing. Ioan Vida-Simiti	<i>Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca</i>
Conducător științific:	Prof. dr. ing. Lelia Ciontea	<i>Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca</i>
Referenți:	C.P.I.dr. Maria Zaharescu	<i>Institutul de Chimie Fizică "I. G. Murgulescu", Membru Corespondent Academia Română</i>
	Prof. dr. ing. Anca Silvestru	<i>Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca</i>
	Prof.dr. fiz. Traian Petrișor	<i>Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca</i>

Universitatea Tehnica din Cluj-Napoca

Str. Memorandumului nr. 28, Cod postal 400114, Cluj-Napoca, Romania

tel. +4 0264 401 200, 401248, tel./fax +4 0264 592 055

Cuprins

INTRODUCERE

Capitolul 1 Stadiul actual al cercetărilor în domeniul tezei - cabluri supraconductoare	4
1.1 Scurt istoric asupra cercetărilor în domeniu.....	4
1.2 Fenomenul de supraconductibilitate - Efectul Meissner-Ochsenfeld.....	7
1.3 Aplicații ale supraconductorilor.....	10
1.4 Compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)- prezentare generală.....	11
1.5 Arhitecturi supraconductoare.....	15
1.6 Compusul $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon-prezentare generală.....	17
1.7 Nanocentri artificiali de pinning în YBCO.....	19
1.8 Elaborarea filmelor subțiri epitaxiale.....	20
1.8.1 Metode chimice de sinteză pentru preparare filmelor oxidice.....	22
1.8.1.1 Procedeul sol-gel.....	23
1.8.1.2 Descompunerea derivaților metal-organici.....	26
1.8.2 Alegerea substraturilor pentru depunerea filmelor oxidice.....	31
1.8.3 Metoda de depunere a filmelor subțiri.....	34
1.8.4 Procesul de cristalizare a filmelor.....	35
Bibliografie	
Capitolul 2 Tehnici de investigare pentru obținerea și caracterizarea filmelor subțiri	46
2.1 Introducere.....	46
2.2 Caracterizarea pulberii și soluției precursoare.....	47
2.2.1 Caracterizarea soluției precursoare.....	47
2.2.2 Caracterizarea pulberii precursoare.....	51
2.3 Caracterizarea structurală.....	53
2.4 Caracterizarea morfologică.....	55
2.4.1 Microscopia de forță atomică (AFM).....	55
2.4.2 Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	56
2.4.3 Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	57
2.5 Caracterizarea electrică și magnetică.....	58
2.5.1 Caracterizarea electrică.....	58
2.5.2 Caracterizarea magnetică.....	59
Bibliografie	
Capitolul 3 Manganiți de lantan dopați cu stronțiu $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon	63
3.1 Introducere.....	63
3.2 Sinteza soluției precursoare.....	65
3.3 Caracterizarea precursorilor.....	66
3.3.1 Precursorul de lantan- $\text{La}(\text{Prop})_3$	67

3.3.1.1	Monocristalul precursor - obținerea și caracterizarea structurală.....	67
3.3.1.2	Descompunerea termică a pulberii precursoare.....	73
3.3.1.3	Studiul de relaxometrie a soluției precursorului de lantan.....	75
3.3.1.4	Obținerea și caracterizarea filmelor de La_2O_3	76
3.3.2	Precursorul de mangan- $\text{Mn}(\text{Prop})_3$	79
3.3.3	Precursorul de stronțiu- $\text{Sr}(\text{Prop})_2$	83
3.4	Caracterizarea pulberii și soluției precursoare de LSMO.....	86
3.4.1	Influența atmosferei asupra descompunerii pulberii precursoare.....	88
3.4.2	Cinetica de reacție a pulberii precursoare de LSMO.....	91
3.4.3	Caracterizarea prin spectroscopie FT-IR a soluției precursoare.....	93
3.5	Depunerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ pe substraturi monocristaline de $(100)\text{SrTiO}_3$	94
3.5.1	Model de creștere a filmelor de LSMO.....	95
3.5.2	Pregătirea și caracterizarea morfologică a substratului monocristalin SrTiO_3	96
3.5.3	Influența substratului asupra modului de creștere a filmelor epitaxiale de LSMO.....	99
3.5.4	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de LSMO.....	99
3.5.4.1	Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor de LSMO....	100
3.5.4.2	Influența concentrației soluției de depunere asupra caracteristicilor morfologice a filmelor epitaxiale de LSMO.....	112
3.5.4.3	Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ depuse prin CSD.....	113
3.6	Concluzii.....	116
	Bibliografie	

Capitolul 4 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) prin metode chimice 122

4.1	Introducere.....	122
4.2	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop.....	124
4.2.1	Prepararea soluției precursoare.....	125
4.2.2	Caracterizarea precursorilor.....	126
4.2.2.1	Caracterizarea precursorului de ytriu- $\text{Y}(\text{Prop})_3$	126
4.2.2.2	Caracterizarea precursorului de bariu- $\text{Ba}(\text{TFA})_2$	132
4.2.2.3	Caracterizarea precursorului de cupru- $\text{Cu}(\text{Prop})_2$	134
4.2.3	Caracterizarea soluției și a pulberii precursoare de YBCO-Prop.....	142
4.2.4	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop pe substraturi monocristaline de STO.....	150
4.2.4.1	Evoluția descompunerii pulberii precursoare în timpul tratamentului de piroliza.....	152
4.2.4.2	Caracterizarea structurală a filmelor epitaxiale de YBCO.....	154

4.2.4.3	Caracterierea morfologică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	159
4.2.4.4	Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor epitaxiale de YBCO.....	161
4.2.4.5	Filme epitaxiale de YBCO cu nanocentri artificiali de pinning.....	163
4.3	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale YBCO-TEA.....	166
4.3.1	Chimia precursorilor.....	167
4.3.1.1	Precursorul de ytriu (Y-TEA).....	167
4.3.1.2	Precursorul de bariu (Ba-TEA).....	168
4.3.1.3	Precursorul de cupru (Cu-TEA).....	169
4.3.2	Caracterizarea soluției și a pulberii precusoare.....	169
4.3.3	Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-TEA pe substraturi monocristaline de LAO.....	177
4.3.4	Optimizarea tratamentului termic pentru obținerea filmelor epitaxiale YBCO-TEA.....	185
4.3.4.1	Studiul structurii electronice (XPS) a filmelor de YBCO-TEA....	192
4.3.4.2	Evoluția fazelor și a microstructurii filmelor de YBCO-TEA în timpul pirolizei rapide.....	193
4.3.5	Dependența susceptibilității magnetice AC a filmelor subțiri supraconductoare - determinarea J_c , T_c și ΔT_c	198
4.4	Concluzii.....	201
	Bibliografie	

Capitolul 5 Obținerea și caracterizarea arhitecturilor supraconductoare prin metode chimice.....	206	
5.1	Introducere.....	206
5.2	Obținerea arhitecturii STO/LSMO/YBCO prin metode chimice.....	206
5.2.1	Caracterizarea preliminară a arhitecturii STO/LSMO/YBCO.....	208
5.2.1.1	Caracterizarea structurală și morfologică.....	208
5.2.1.2	Caracterizarea electrică.....	210
5.3	Concluzii.....	212
	Bibliografie	

Concluzii Generale și contribuții originale

Perspective

Anexe

Abrevieri

AFM (Atomic force microscopy) - microscopia de forță atomică

BYF - $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$

CSD (Chemical Solution Deposition) – depunere chimică din soluție

DTG (Derivative thermal gravimetry) – derivata curbei termogravimetrice

DTA (Differential Thermogravimetry Analysis) - analiză termică diferențială

dm – pierderea relativă de masă

FT-IR (Fourier transform infrared) – spectroscopie în infraroșu

FWHM (Full width at half maximum) – înălțimea la semiînălțime a peak-ului de analizat

HR-XRD – difracție de raze X de înaltă rezoluție

IBAD (Ionic on Beam Assisted Deposition) – depunere asistată de un bombardament ionic

Jc- densitatea de curent critic

LAO - $LaAlO_3$

LSMO – $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$

MS (Mass Spectrometry) - spectrometrie de masă

Prop – gruparea propionat ($CH_3CH_2COO^-$)

RABiTS (Rolling-Assisted-Biaxially Textured-Substrates) – procedeu pe bază de substraturi biaxial texturate

STO - $SrTiO_3$

SEM (Scanning Electron Microscop) - microscopie electronică de baleiaj

TG (Thermogravimetry Analysis) – analiză termogravimetrică

TEM (Transmission electron microscopy)- microscopia de transmisie

TFA- trifluoroacetat

T_c – temperatura critica de tranziție la stare supraconductoare

YBCO - $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

INTRODUCERE

În contextul mondial al dezvoltării de noi materiale care să satisfacă pe deplin necesitățile societății în care trăim, știința nanomaterialelor a prins tot mai mult contur. Una dintre direcțiile de cercetare din acest domeniu complex al nanomaterialelor, de mare actualitate în ultimele decenii, a fost construită în jurul energiei electrice.

Un interes deosebit s-a acordat materialelor cu proprietăți supraconductoare. Supraconductorii sunt materiale care nu manifestă nicio rezistență la trecerea curentului electric și care prezintă o frontieră a descoperirilor științifice. Nu numai că limitele supraconductibilității nu au fost atinse, dar teoriile care explică comportarea supraconductorilor la temperatură scăzută sunt constant reevaluate. Faza supraconductoare este o stare ordonată a electronilor de conducție datorată interacțiunii electron-fonon (Bardeen-Cooper-Schrieffer, BCS 1957). Ordinea constă în apariția perechilor de electroni cu spini opuși sub o anumită temperatură numită temperatură critică, T_c unde rezistența este zero.

Materialele supraconductoare sunt capabile să transporte în aceeași secțiune o energie electrică de 10^5 ori mai mare decât cablurile obișnuite de cupru. O parte din energie va fi utilizată pentru menținerea unei temperaturi scăzute a supraconductorului la temperatura azotului lichid (77K), cu toate acestea, pierderile de putere vor fi nule față de cablurile obișnuite realizate din cupru în care pierderile de putere sunt mari.

Datorită proprietăților supraconductoare (temperatură critică 92K și curent critic mare $J_c > 10^6$ A/cm² la 77K și în câmp magnetic zero) compusul $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) este cel mai utilizat oxid complex pentru fabricarea cablurilor supraconductoare.

Pentru a putea fi utilizat în cabluri supraconductoare YBCO trebuie depus sub formă de filme subțiri epitaxiale pe substraturi metalice texturate cu structură cubică pe care se depun ulterior două sau mai multe straturi cu rol de a proteja filmul supraconductor (rol de strat tampon) și, în final, filmul epitaxial de YBCO.

Filmele subțiri epitaxiale se pot obține prin metode fizice sau chimice. Metodele fizice necesită vid, instalațiile de depunere sunt complicate și costisitoare.

În ultima perioadă metoda de depunere chimică din soluție în vederea obținerii de filme epitaxiale prezintă un interes științific din ce în ce mai mare, în special pentru elaborarea materialelor ceramice funcționale avansate. Acest fapt se datorează versatilității compoziționale, a marii flexibilități a condițiilor de procesare, a posibilității realizării unui control precis al stoichiometriei, precum și a relativei simplități, dar mai ales costului scăzut. În plus, ele asigură omogenitatea precursorilor la nivel atomic și posibilitatea transpunerii la scară industrială.

Obiectivele tezei

Principalele obiective propuse pentru realizarea prezentei teze sunt:

- depunerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) pe substraturi monocristaline de (100) SrTiO_3 (STO);
- depunerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) pe substraturi monocristaline de STO și LaAlO_3 (LAO).

Pentru atingerea obiectivelor propuse s-a utilizat metoda de depunere chimică din soluție (Chemical Solution Deposition -CSD) a filmelor subțiri de LSMO și YBCO.

Pentru realizarea celor două obiective s-au avut în vedere următoarele aspecte:

- caracterizarea precursorilor individuali și a pulberii precursore pentru stabilirea procesului de formare a filmului epitaxial;
- creșterea de monocristale a precursorilor individuali pentru a determina structura lor;
- corelațiile dintre metodele de sinteză și proprietățile structurale, morfologice și electrice ale filmelor epitaxiale;
- caracterizarea și optimizarea procesului de depunere a filmelor epitaxiale de LSMO și YBCO prin metode chimice (CSD) în vederea transpunerii la scară industrială pilot.

În cadrul tezei de doctorat au fost efectuate cercetări teoretice și experimentale în vederea elaborării unor metode noi de obținere a filmelor epitaxiale de LSMO și YBCO.

Prezenta teză este structurată pe șase capitole iar, concluziile sunt prezentate în ultima parte a fiecărui capitol, interpretările rezultatelor făcându-se în strânsă corelație cu studiile prezentate. Lista de indici bibliografici consultați este prezentată la sfârșitul fiecărui capitol.

În primul capitol este prezentată o analiză riguroasă în domeniul de cercetare propus, în special asupra problemei care se dorește a fi rezolvată în cadrul tezei. Acest capitol introductiv prezintă principalele proprietăți structurale ale supraconductorilor de temperatură înaltă (YBCO) și ale manganiților de lantan dopați cu stronțiu (LSMO) cu rol de strat tampon.

În capitolul 2 se prezintă aparatura, echipamentele necesare pentru realizarea filmelor din cadrul tezei de doctorat. Analiza filmelor subțiri și a pulberii precursore prezintă importanță deosebită pentru elucidarea mecanismelor de formare a filmelor, pentru studiul proprietăților acestora și pentru aplicațiile practice.

În capitolul 3 s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor oxidice epitaxiale de LSMO, un manganit cu o structură perovskitică folosit ca și unic strat tampon în arhitecturile supraconductoare pe bază de YBCO, utilizând metoda depunerii chimice din soluție.

În capitolul 4 s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor de YBCO epitaxiale utilizând metoda depunerii chimice din soluție (CSD) folosind ca și săruri metalice acetați și trifluoroacetați. S-au folosit două metode de preparare cu impact ecologic favorabil (pH=5, respectiv pH=7) a filmelor epitaxiale de YBCO, în care conținutul de flour este redus cu 70% față de metodele prezentate în literatură.

În capitolul 5 s-a realizat depunerea și caracterizarea arhitecturii STO/LSMO/YBCO prin metode chimice și hibride. După ce s-a studiat și caracterizat (structural și morfologic) filmele epitaxiale de LSMO (Cap. 3) și YBCO (Cap. 4), s-a studiat transferul de textura și morfologie STO \ LSMO \ YBCO, precum și efectele negative.

Lucrarea se încheie cu concluziile generale care cuprind sinteza rezultatelor obținute, precum și perspectivele de cercetare existente, în contextul rezultatelor obținute. Rezultatele prezentate în lucrare au fost publicate, comunicate sau sunt în curs de publicare. Articolele elaborate și incluse în tematica tezei de doctorat sunt anexate la sfârșitul lucrării.

Capitolul 1

Stadiul actual al cercetărilor în domeniul tezei - cabluri supraconductoare

Stadiul actual al cercetărilor în tematica tezei prezintă studiul bibliografic critic în domeniul obținerii de filme subțiri prin metode chimice cu aplicații în domeniul cablurilor supraconductoare de temperatură înaltă de generația a II-a având la bază compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO).

În prima parte se va prezenta un scurt istoric asupra cercetărilor în domeniul supraconductibilității. În a doua parte se va prezenta pe scurt fenomenul de supraconductibilitate, se va descrie compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) și $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon. În a treia parte se va prezenta elaborarea filmelor oxidice prin metode chimice.

1.1 Scurt istoric asupra cercetărilor în domeniu

În anul 1911 supraconductibilitatea a fost observată pentru prima dată la mercur de către fizicianul olandez Kamerlingh Onnes de la Universitatea Leiden. Când mercurul a fost răcit până la temperatura heliului lichid, 4 K (-269°C), rezistența lui electrică a dispărut brusc (Fig. 1.1) [1]. Astfel, Onnes s-a apropiat la 4 grade de cea mai scăzută temperatură posibilă teoretic descoperind fenomenul de supraconductibilitate. Mai tarziu, în 1913 el a câștigat Premiul Nobel pentru fizică pentru cercetările sale în acest domeniu.

În deceniile următoare au fost descoperiți alți compuși metalici/nemetalici, oxidici și neoxidici supraconductori. Cronologic, în 1941 s-a descoperit comportarea supraconductoare a nitrurii de niobiu, NbN cu $T_c = 16$ K. În 1953 s-a descoperit că compusul vanadiu-siliciu manifestă proprietăți supraconductoare la 17.5 K.

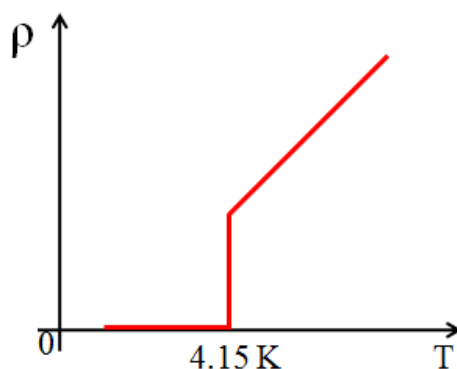


Figura 1.1 Dependența de temperatură a rezistivității electrice la mercur

În anul 1962 cercetătorii de la Westinghouse au dezvoltat primele fire supraconductoare confecționate dintr-un compus din niobiu și titan (NbTi) [2].

Prima descriere teoretică unanim acceptată asupra supraconductibilității a fost dezvoltată în 1957 de fizicienii americani John Bardeen, Leon Cooper și John Schrieffer. Teoria lor asupra supraconductibilității a devenit cunoscută ca Teoria BCS [3] și le-a adus Premiul Nobel în 1972. Teoria BCS, complexă din punct de vedere matematic, explica supraconductibilitatea la temperaturi apropiate de zero absolut pentru elemente și aliaje simple. Totuși, la temperaturi mai ridicate și cu sisteme diferite de supraconductori, teoria BCS a devenit inadecvată pentru a explica pe deplin modul în care are loc fenomenul de supraconductibilitatea.

A urmat anul 1986 care a revoluționat domeniul supraconductibilității. Alex Müller și Georg Bednorz, cercetători la IBM Research Laboratory în Rüschlikon, Elveția, sintetizează primul compus ceramic supraconductor, a cărui temperatură critică este superioară tuturor limitelor atinse anterior: 35 K [4]. Compusul pe bază de lantan, bariu, cupru și oxigen obținute de către Müller și Bednorz se comportă cu totul diferit față de restul materialelor supraconductoare obținute până în acel moment, teoria BCS nefiind valabilă în cazul acestui compus.

Odată cu descoperirea supraconductibilității în sistemul La – Ba – Cu – O numeroase colective de cercetare, folosind diverse metode de sinteză, au reușit în scurt timp să ridice temperatura critică maximă pentru compușii oxidici [5].

În 1987 cercetătorii de la Universitatea din Houston [6] și de la Universitatea Alabama-Huntsville substituie lantanul cu ytriu [7] în compusul obținut de Müller și Bednorz și reușesc să crească temperatura critică la valoarea de 92 K. Pentru prima dată temperatura critică a unui supraconductor era mai mare decât temperatura azotului lichid - o temperatură ușor de obținut în toate laboratoarele din lume.

Descoperirea în anul 1987 a materialelor supraconductoare cu temperatură critică ridicată pe bază de cupru, de tipul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) ($T_c = 93 \text{ K}$), a însemnat momentul declanșării unei febrile activități de cercetare a materialelor ceramice oxidice, activitate stimulată atât de perspectiva unor aplicații practice ale supraconductibilității de temperatură înaltă (în condiții economice mult mai eficiente decât cele cerute de supraconductorii tradiționali), cât și de disputele științifice legate de aplicarea mecanismului supraconductibilității clasice la supraconductibilitatea de temperatură ridicată.

Dacă în primele rezultate au fost obținute probe polifazice, faza supraconductoare nedepășind 5% din volumul probelor, ulterior tehnicile de sinteză au fost continuu perfecționate, ajungându-se la probe practic monofazice.

Un an mai târziu (1988) de la descoperirea compusului YBCO au fost descoperiți compușii $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) și $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (Bi-2223), cu o temperatură critică de 85K, respectiv 110K [8-9].

Prima companie care a beneficiat de pe urma supraconductorilor de temperatura înaltă și a produs compușii supraconductorii a fost Illinois Superconductor (astăzi cunoscută ca ISCO International), fondată în 1989.

În 1993 o altă echipă de cercetare elvețiană a ridicat bariera temperaturilor critice până la valoarea de 133 K pentru compusul pe baza de mercur, bariu, calciu, cupru și oxigen ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$) [10].

Deși în ultimii ani nici o descoperire semnificativă la creșterea temperaturii de tranziție a supraconductorilor nu a fost făcută, alte descoperiri de o egală importanță au avut loc. În 1997 cercetătorii au descoperit că la o temperatură foarte aproape de zero absolut, un aliaj de aur și indiu era în același timp supraconductor și magnet natural [11].

În 2005, *Superconductors.ORG* [12] a descoperit că prin creșterea raporturilor planurilor cristaline CuO din structura supraconductorilor ceramici se poate crește semnificativ temperatura de tranziție. Acest fapt a dus la descoperirea mai multor supraconductori care conțin cupru-oxigen, incluzând un “Super”YBCO ($\text{Y}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) de performanță înaltă. Temperatura de tranziție a acestui compus este de 105K. S-a dovedit că acest compus este puternic higroscopic și se descompune atunci când este expus în aer.

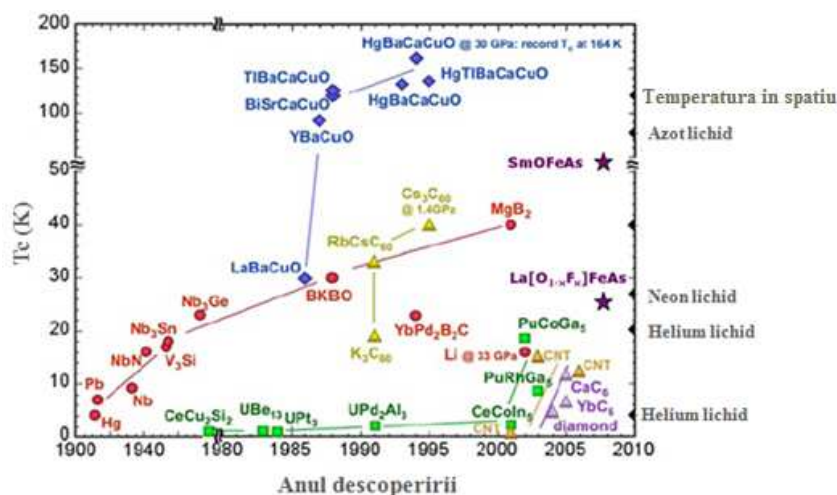


Figura 1.2 Evoluția temperaturilor critice maxime de la descoperirea supraconductibilității și până în prezent (modificată după [13])

Din 2005 până în prezent s-au descoperit o serie de compuși SmOFeAs, CaC₆, La(O_{1-x}F_x)FeAs, etc. [14] cu proprietăți supraconductoare, cu temperatura de tranziție la starea supraconductoare apropiată de temperatura camerei (22 °C). În figura 1.2 este prezentată evoluția în timp a temperaturii critice precum și anul descoperirii compușilor de la descoperirea supraconductibilității și până în prezent.

1.2 Fenomenul de supraconductibilitate -Efectul Meissner-Ochsenfeld

Fenomenul de supraconductibilitate constă în anularea rezistenței electrice a unor compuși atunci când aceștia sunt răciți sub o anumită temperatură de tranziție, T_c (rezistența nu este anulată propriu-zis, dar ajunge la valori atât de mici încât se consideră neglijabilă). Există o temperatură critică T_c la care are loc tranziția între starea normală (cu rezistența normală pentru un metal) și starea supraconductoare (de rezistență zero).

Deoarece structura cristalină nu se modifică la temperatura critică (T_c), tranziția metal-supraconductor este interpretată ca o tranziție electronică în care fluxul de electroni de conducție din metal trece, la T < T_c, într-o stare ordonată formată din perechi de electroni. Explicația acestui fenomen a fost dată în anul 1957 de Bardeen, Cooper și Schriffer [15-16].

Metalele la care se manifestă fenomenul de supraconductibilitate au un număr de electroni de valență cuprins între 2 și 8, dintre care cele mai susceptibile să prezinte supraconductibilitate sunt cele cu 5 – 7 electroni [17].

La scăderea temperaturii agitația termică scade, iar sub o anumită temperatură T_c interacțiunea electronilor cu rețeaua cristalină se reduce atât de mult încât rezistivitatea electrică este practic nulă (Fig.1.3a), compusul atingând starea de *supraconductibilitate*.

Fenomenul de supraconductibilitate este foarte complex și este în prezent explicat de teoria perechilor de electroni Cooper cu momente cinetice și momente magnetice de spin egale și de semn contrar, ce se pot deplasa liber în material (Fig. 1.3b), fără să interacționeze cu rețeaua cristalină (teoria **BCS** – Bardeen, Cooper, Schrieffer [18]).

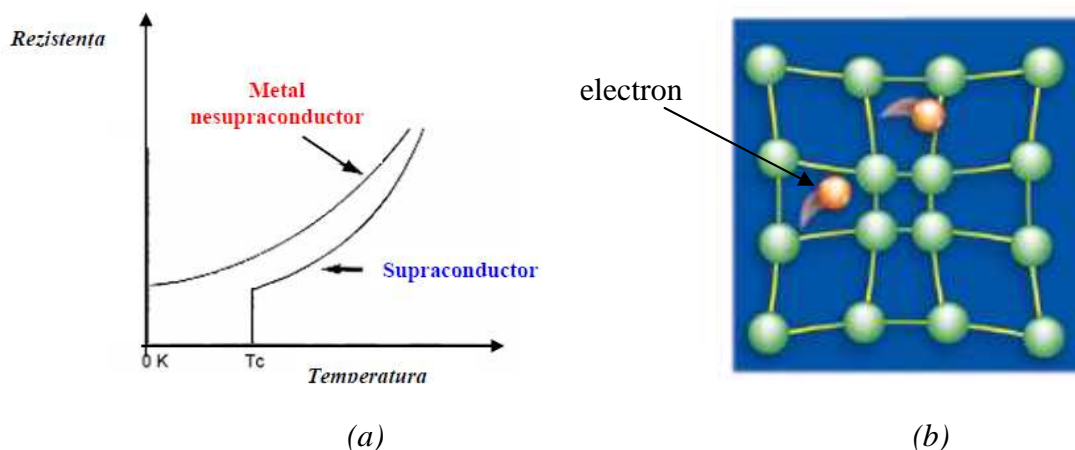


Figura 1.3 (a) Rezistența în funcție de temperatură a unui metal și a unui supraconductor; (b) Reprezentarea schematică a electronilor cu momente magnetice de spin egale și de semn contrar într-o rețea cristalină (modificată după [19-20])

Atingerea stării de supraconductibilitate este influențată și de prezența câmpului magnetic prin reducerea valorii temperaturii de tranziție atunci când intensitatea câmpului crește. Curba de magnetizare la care ne așteptăm pentru un supraconductor în condițiile experimentului lui Meissner-Ochsenfeld este prezentată în figura 1.4(a). Aceasta se explică cantitativ pentru o probă sub formă de cilindru plin așezat într-un câmp magnetic longitudinal. Dacă intensitatea câmpului atinge o anumită valoare critică H_{cr} dependentă de temperatură, starea de supraconductibilitate dispare, iar trecerea poate fi bruscă – cazul *supraconductorilor de tip I*. Alte materiale manifestă o curbă de magnetizare de forma prezentată în figura 1.4(b) și poartă numele de *supraconductori de tip II*. Supraconductorii de tipul II au proprietăți electrice supraconductoare până la un câmp notat cu H_{c2} [21]. Între câmpul critic inferior H_{c1} și câmpul critic superior H_{c2} densitatea de flux este $B \neq 0$, unde efectul Meissner este incomplet. Dacă valoarea lui H_{c2} este suficient de puternic va distruge starea supraconductoare. Valoarea limită a acestui câmp magnetic se numește *câmp critic H_C* .

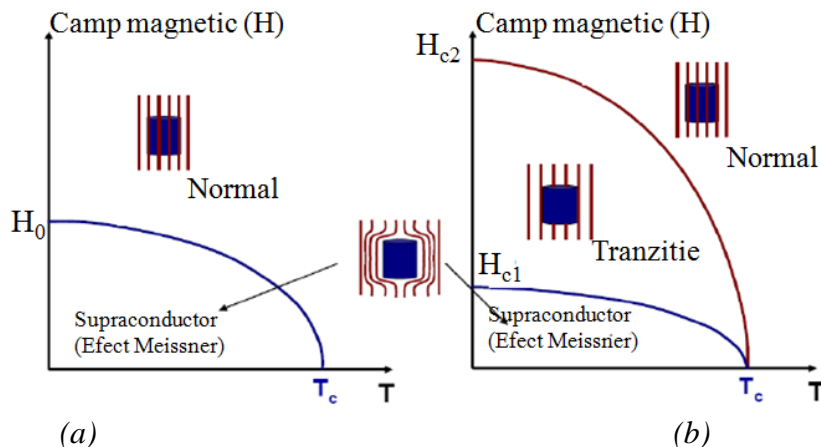


Figura 1.4 Curba de magnetizare a supraconductorului (a) tip I- deasupra câmpului critic H_0 proba este un conductor normal; (b) tip II – fluxul străbate întâi proba la un câmp H_{c1} , între H_{c1} și H_{c2} proba are proprietăți electrice supraconductoare, iar deasupra H_{c2} proba este un conductor normal (modificată după [22])

În regiunea dintre H_{c1} și H_{c2} supraconductorul este într-o stare mixtă și este strabătut de linii de flux de formă elicoidală numite curenți superficiali - *vortexuri* (Fig. 1.5) [23]. Pe măsură ce câmpul crește de la H_{c1} la H_{c2} apar tot mai multe vortexuri în supraconductor. Tranziția din starea supraconductoare în starea normală este reversibilă, iar curbele $H_c = H_c(T)$ reprezintă diagrame de fază în sens termodinamic.

Există două mărimi importante care sunt utilizate pentru a descrie comportarea unui supraconductor în câmp magnetic: lungimea de corență ξ și adâncimea de penetrație λ . Starea supraconductoare fundamentală este caracterizată de un parametru de ordine care prezintă coerența numai pe o distanță spațială egală cu ξ , lungimea de coerență pentru o pereche de purtători de sarcină (Cooper) [24]. Valoarea câmpului magnetic H_i și a curentului superficial J_s scade de la suprafață spre interior cu o distanță λ numită adâncimea de penetrație. Pentru majoritatea supraconductorilor de speța a-II-a este valabilă relația $\lambda \gg \xi$. Când un asemenea supraconductor se află în starea mixtă ($H_{c1} < H_i < H_{c2}$), fluxul în interior apare cuantificat, cuanta de flux fiind numit fluxon [25].

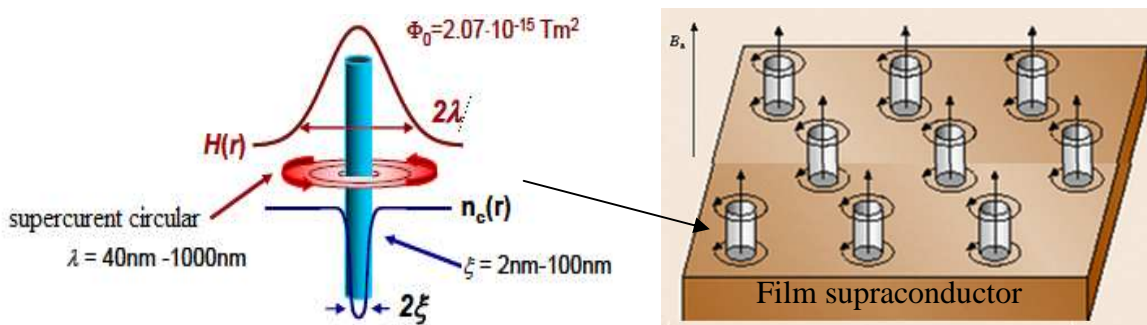


Figura 1.5 Reprezentarea schematică a unui vortex pentru supraconductorul de tip II (YBCO) (modificată după [26])

Un fluxon poate fi imaginat ca un miez cilindric înconjurat de un curent superficial (vortex) care există într-un strat subțire de grosime egală cu adâncimea de penetrație λ și care produce un flux egal cu Φ [27].

Efectul Meissner-Ochsenfeld

O proprietate fundamentală a unui supraconductor este expulzarea câmpului magnetic de către acesta din interiorul lui, când acesta este răcit sub temperatura critică în prezența unui câmp magnetic exterior. Acest fenomen a fost descoperit în 1933 de către fizicienii germani Walter Meissner și R. Ochsenfeld [28], care au descoperit comportarea diamagnetică a supraconductorilor, efectul Meissner.

Așadar, de fiecare dată când câmpul magnetic $H < H_c$, se presupune că inducție magnetică este întotdeauna zero $B=0$.

Dacă supraconductorul este introdus în câmp magnetic la o temperatura mai mare decât temperatura critică, $T_1 > T_c$ și apoi este răcit la temperatura $T_2 < T_c$, liniile de câmp magnetic sunt respinse, astfel ca supraconductorul este și un diamagnet ideal (susceptibilitatea este negativă). Susceptibilitatea se poate calcula cu relația (1.1) [29].

$$B = \mu_0 H_{aplicat} + \mu_0 M \quad \vec{M} = \chi_m \vec{H}_{aplicat} \quad = \quad \mu_0 (1 + \chi_m) H_{aplicat} = 0 \Rightarrow \chi_m = -1 < 0 \quad (1.1)$$

unde:

μ_0 - este permeabilitatea magnetică a materialului

M - vectorul magnetizare

χ_m - susceptibilitatea magnetică

1.3 Aplicații ale supraconductorilor

Chiar dacă multe dintre avantajele potențiale ale aplicării ale acestor supraconductori se află încă în stadiul de cercetare-dezvoltare, vom prezenta câteva dintre cele mai reprezentative. În majoritatea cazurilor s-a încercat să se beneficieze de avantajul utilizării azotului lichid ca agent criogenic, în locul heliului lichid care are un preț de cost mai ridicat.

Densitatea de curent critic J_c , este parametrul decisiv pentru majoritatea aplicațiilor. Determinarea densității de curent este importantă pentru înțelegerea comportării supraconductoare și pentru aplicațiile practice. Aplicațiile sunt limitate de modalitatea în care densitatea de curent critic depinde atât de temperatură, cât și de câmpul magnetic. În cablurile

supraconductoare valoarea densității de curent la temperatura azotului lichid trebuie să depășească 10^6 A/cm². De asemenea, forța cu care fluxul magnetic este fixat în interiorul supraconductorilor, precum și intensitatea acestuia sunt esențiale în aplicațiile care utilizează interacțiunea dintre câmpul magnetic aplicat și supraconductor.

Proprietățile electrice și magnetice deosebite ale stării supraconductoare conferă acestor materiale aplicații practice multiple:

➤ datorită proprietății supraconductorilor de a conduce fără pierderi curentul electric, compușii supraconductorii pot fi utilizați în fabricarea cablurilor supraconductoare care pot să transporte curenți cât mai mari [30];

➤ mijloacele de transport, precum trenurile Maglev, pot fi realizate să “leviteze” pe magneți supraconductorii puternici, eliminând aproape total frecarea dintre tren și șinele sale. Fenomenul “levitație” se datorează respingerii câmpului magnetic de către supraconductor- efect Meissner.

➤ generatoarele electrice cu fire supraconductoare și linii de transport sunt mult mai eficiente decât cele tradiționale din conductori de cupru. Eficiența lor este de peste 99% și dimensiunile lor sunt aproximativ jumătate din cele ale generatoarelor și cablurilor convenționale. Aceste calități le fac foarte profitabile pentru utilizări energetice;

➤ supraconductibilitatea și-a găsit o serie de aplicații în electronică. Astfel, pe baza joncțiunilor Josephson și a SQUID-urilor (Superconducting Quantum Interference Device) s-au realizat o serie de dispozitive electronice (memorii, regiștrii, generatori în domeniul frecvențelor înalte — 300 GHz — convertoare analog digitale de viteză mare, etc). În domeniul senzorilor cea mai răspândită aplicație este SQUID-ul, care este cel mai sensibil senzor de câmp magnetic ($\sim 10^{-15}$ T) cu aplicații în cercetarea științifică (magnetometrie) și medicină (magneto-cardiograme și magneto-encefalograme) [31].

➤ sunt în curs de dezvoltare aplicații care folosesc proprietățile supraconductorilor privind senzorii foarte rapizi de raze X și senzorii în domeniul microundelor.

1.4 Compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)- prezentare generală

Compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) este cel mai studiat dintre supraconductorii oxidici, fiind primul supraconductor cu temperatura critică T_c mai mare decât punctul de fierbere al azotului lichid (77 K) [32-33]. Diagrama de fază ternară a acestui sistem oxidic Y_2O_3 -BaO-

CuO (Fig. 1.6) arată multitudinea de compuși care pot fi obținuți și în cazul unor amestecuri stoichiometrice care nu sunt suficient de omogene. Astfel se explică prezența unor faze nesupraconductoare ternare și binare cum sunt Y_2BaCuO_5 , $Y_2Cu_2O_4$ și $BaCuO_2$, în filmele supraconductoare.

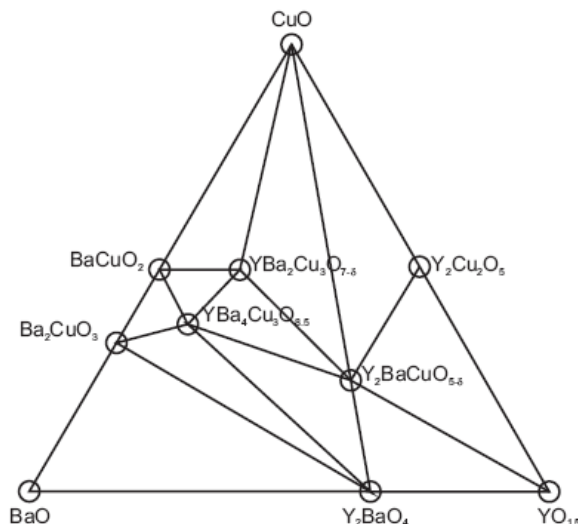


Figura 1.6 Diagrama de fază a sistemului Y_2O_3 -BaO-CuO [34]

Din punct de vedere structural compușii de tipul "123" pot fi considerați ca fiind triplu-perovskiti sau perovskiti stratificați cu formula ABO_3 (cubică), cu deficit de oxigen.

Structura de tip perovskit este prezentată în forma ei ideală în figura 1.7. Perovskiti formează una din principalele grupe de structuri cristaline. Numele lor provine de la mineralul $CaTiO_3$ [35], care prezintă o structură cristalină omoloagă. Perovskiti simpli au formula generală ABO_3 , unde A reprezintă un cation cu volum mare, din grupa metalelor alcaline, alcaline-pământoase sau chiar lantanide, iar B, un cation mic, care poate fi cationul unui metal tranzițional. Ioni de oxigen formează o structură compactă. Structura perovskitică ideală ABO_3 are o celulă elementară cubică, cu parametrul celulei $a = 3,9 \text{ \AA}$, care poate fi descrisă în grupul spațial $Pm3m$.

Stabilitatea diferiților compuși cu formula ABO_3 variază cu structura lor, astfel că unii dintre ei pot avea o structură perovskitică distorsionată, datorată variației de compoziție sau a dimensiunii relative a cationilor A și B. De obicei, cationii A, alcalino- pământoși sunt situați în vârfurile cubului (număr de coordinare 12), cationii metalelor tranziționale de tip B în centru (coordinare octaedrică), iar anionii de oxigen în centrul fiecărei fețe.

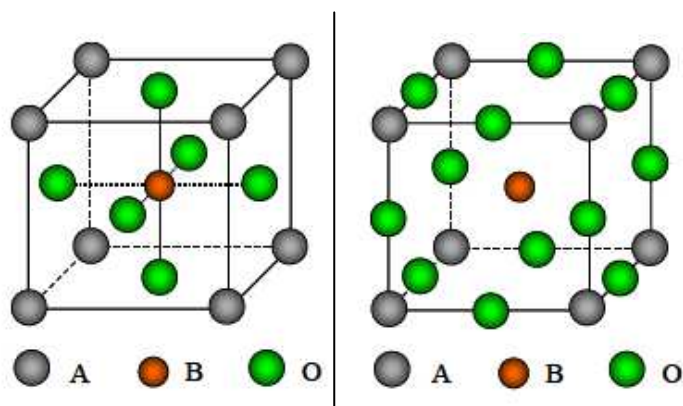


Figura 1.7 Reprezentarea schematică pentru două structuri perovskitice $-ABO_3$ [36]

O analiză geometrică a structurii celulei perovskitice poate să ne ajute să anticipăm dacă structura este ideală sau distorsionată. Astfel, considerând o celulă perovskitică ideală, s-a stabilit o relație între suma razelor cationilor din celulă obținându-se pentru o celulă cubică o valoare a raportului egală cu 1.

Goldschmidt a studiat stabilitatea structurilor perovskitice și a definit un factor de toleranță t [37], care este redat de relația (1.2).

$$t = \frac{(r_A - r_X)}{\sqrt{2}(r_A + r_X)} \quad (1.2)$$

unde: r – raza ionică

Pentru o valoare a factorului de toleranță, $t = 1$, este o combinație perfectă între dimensiunile ionilor participanți care conduce astfel la o structură cubică. Dacă $t \neq 1$, atunci se observă structuri de tip ilmenit (pentru $t < 1$), sau calcit și aragonit (pentru $t > 1$). Distorsiunile care apar în aceste situații (când factorul de toleranță este diferit de 1) se datorează faptului că dimensiunea cationului A este prea mică (octaedrele se înclină pentru potrivirea cationului A în spațiul dintre octaedre), reducând astfel simetria cristalină și modificând proprietățile fizice ale compuşilor.

Compusul YBCO reprezentat sub formă $(YCuO_3)(BaCuO_2)_2$ demonstrează existența unui deficit de 2 oxigeni pe formulă față de un triplu perovskit. Celula elementară este formată dintr-un cub central $YCuO_3$ și două cuburi adiacente $BaCuO_3$ de-a lungul axei „c”. Cu toate acestea, formula generală este $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, ceea ce evidențiază vacanțele de oxigen prezente în faza $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [38].

În supraconductorii perovskitici stratificați planele de Cu-O sunt responsabile de apariția supraconductibilității, ele fiind separate între ele de planele de Y. Din această cauză

această clasă de supraconductori prezintă un grad înalt de anizotropie a proprietăților supraconductoare.

În funcție de conținutul de oxigen (x) din formula, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ suferă transformări de fază, asociate cu tranziția tetragonal-ortorombic figura 1.8 (a-b) [39]. Doparea cu oxigen este puternic corelată cu proprietățile supraconductoare, precum și cu valorile temperaturii critice (T_c). Având în vedere formula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, pentru un conținut de oxigen de $x=1$ compusul are o structură tetragonală ($a=b$) și, din punct de vedere al conducției electrice, este izolator (Fig. 1.8a). Structura tetragonală este stabilă doar la temperaturi cuprinse între $700\text{ }^\circ\text{C}$ și $900\text{ }^\circ\text{C}$ [40]. Cu scăderea temperaturii și creșterea conținutului de oxigen la $x = 0.5$ compusul suferă o transformare de fază de la structura tetragonală la cea ortorombică ($a \neq b$) care este supraconductoare (Fig. 1.8b). Pentru $x = 0.05$ se obține o temperatură critică maximă, în jur de 92 K . În tabelul 1.1 sunt prezentați parametrii cristalini de rețea ai fazei tetragonale și ortorombice.

Ambele structuri au patru plane conținând ioni de Cu^{2+} și O^{2-} între care sunt intercalate două plane conținând ioni de Ba^{2+} și O^{2-} și unul conținând ionul de Y^{3+} . Această structură poate fi considerată, din punct de vedere al conducției electrice, ca fiind constituită din două blocuri: unul conductor și altul izolator. Blocul conductor conține două plane conductoare de CuO_2 separate de planul atomic conținând ionul de Y^{3+} ; blocul izolator constă din două plane conținând BaO separate de un plan de CuO . După cum se poate observa și din figura 1.9, structura cristalină a YBCO este anizotropă, aceasta reflectându-se și în proprietățile sale fizice.

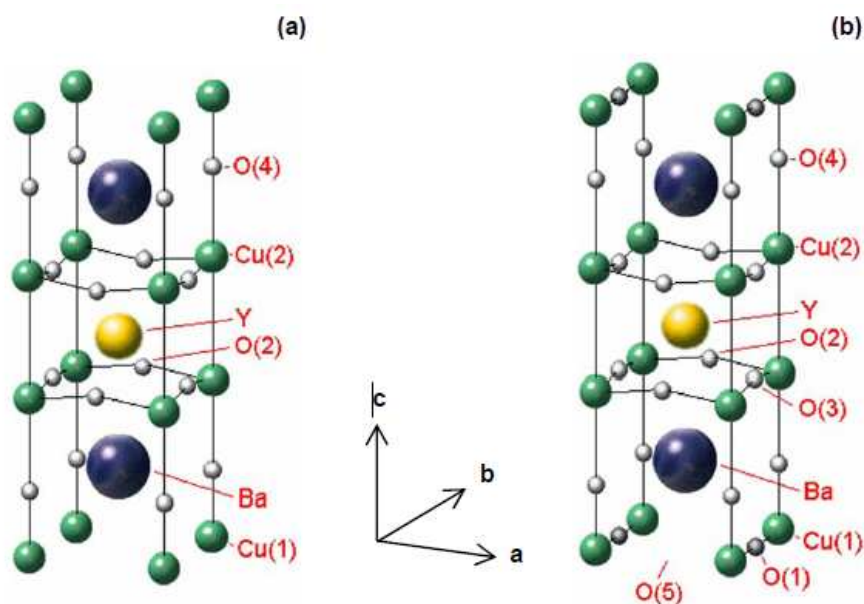


Figura 1.8 Structura de tip triplu-perovskit a compusului $YBa_2Cu_3O_{7-x}$; (a) tetragonal; (b) ortorombic

Tabelul 1.1 Parametrii de rețea la YBCO –faza tetragonală și ortorombică

Parametrii de rețea	Tetragonal $x=1$	Ortorombic $x\approx 0.1$
a (Å)	3.865	3.823
b (Å)	3,865	3,886
c (Å)	11,852	11,684

În structura ortorombică la fenomenul de supraconducție contribuie atât planele CuO_2 , cât și legăturile dintre Cu-O. Planele CuO_2 conțin purtătorii de sarcină mobili (goluri), iar lanțurile de „Cu-O” acționează ca niște rezervoare de sarcină, transferând goluri în planurile de CuO_2 . Conținutul optim de oxigen poate fi controlat din parametrii experimentali (temperatură, presiune de oxigen), iar pentru determinarea conținutului de oxigen se utilizează mai multe metode de investigare (analize termogravimetrice, difracție de raze X și metode chimice de analiză) [40].

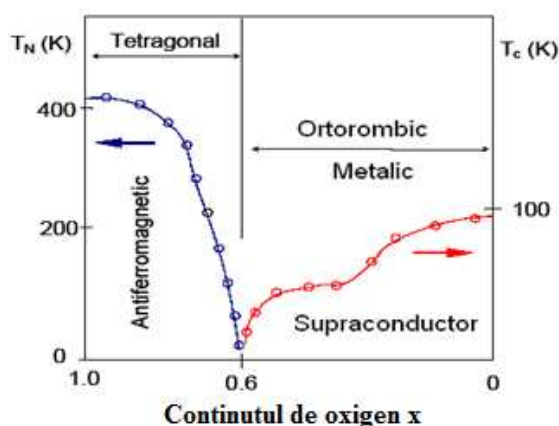


Figura 1.9 Tranziția fazei tetragonale în ortorombică în funcție de deficitul de oxigen x din compusul $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (modificată după [41])

1.5 Arhitecturi supraconductoare

Imediat după descoperirea supraconductibilității de temperatură înaltă s-a depus un efort susținut în direcția obținerii filmelor subțiri supraconductoare, efort justificat de aplicabilitatea imediată a acestora în transportul de curent electric [42]. Proprietățile structurale și fizice ale filmelor sunt, în general, aceleași cu ale materialului masiv din care provin.

Indiferent de metoda de fabricație, cablurile supraconductoare de temperatură înaltă de generația a doua constau dintr-un film epitaxial de YBCO depus pe un suport flexibil biaxial texturat cu structură cubică și două sau mai multe staturi tampon. Fiecare strat are un rol bine definit pentru cablul supraconductor pe bază de YBCO (Fig. 1.10) [43].

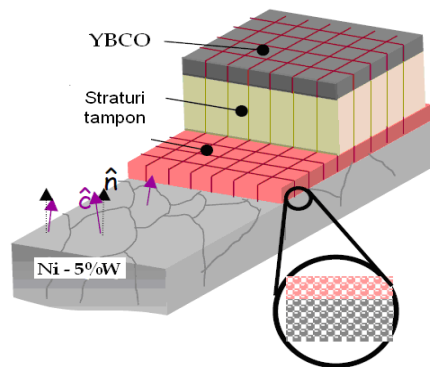


Figura 1.10 (a) Structura unui cablu supraconductor (modificată după [44])

Rolul stratului tampon este de barieră de difuzie (atunci când se folosește ca substrat un aliaj pe baza de Ni biaxial texturat), adaptarea parametrilor reticulari, adaptarea coeficienților de dilatare termică dintre substrat și filmul supraconductor, de a transmite - prin epitaxie -- textura substratului metalic la filmul de YBCO, realizează contactul electric dintre filmul supraconductor și substratul metalic în vederea stabilizării cablului [45].

În ultima perioadă s-au studiat multe tipuri de materiale care se folosesc ca și strat tampon în arhitecturile supraconductoare pe bază de YBCO. În această clasă se includ compușii $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (structurile piroclorice), CeO_2 (fluorină) și SrTiO_3 [46-47], LSMO (perovskitice) [48-49]. Un rol important al filmelor epitaxiale de LSMO este utilizarea lui ca și unic strat tampon conductor în arhitecturile supraconductoare de YBCO [50-51]. Pentru a conserva textura substratului metalic este necesar ca straturile oxidice cu rol de strat tampon să fie crescute epitaxial.

Prin creștere epitaxială se copiază textura substratului de către stratul tampon și de către filmul supraconductor. În prezenta teză se va demonstra creșterea epitaxială (din soluție prin aplicarea unui tratament termic adecvat) a filmelor de LSMO și YBCO pe substrat monocristaline. Relațiile de epitaxie sunt prezentate în figura 1.11. Filmul cu structură cubică poate crește cub pe cub sau cub pe diagonala substratului ($[100]_f // [100]_s$ sau $[100]_f // [110]_s$) [52].

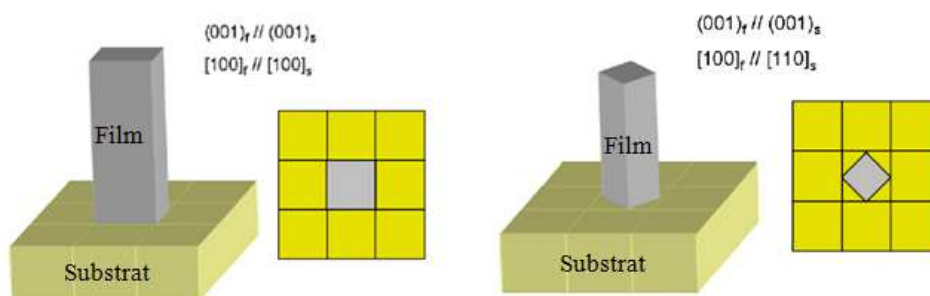


Figura 1.11 Relații de epitaxie pentru structuri cubice (substrat-film)

1.6 Compusul $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon- prezentare generală

În ultimii ani, sinteza compușilor cu valori mari ale magnetorezistivității la temperatură ambiantă a constituit obiectivul principal al multor cercetători științifici. Descoperirea efectului de supraconductibilitate de temperatură ridicată în cuprați [5] și a magnetorezistivității în manganiti [53] a determinat creșterea interesului pentru studiul oxizilor metalelor tranziționale care conțin ioni cu valență mixtă, în special pentru oxizii dubli cu structură de tip perovskit.

La ora actuală manganiti de lantan dopați cu ioni divalenți, $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, etc.) sunt intens studiați [54-55]. Acești compuși sunt soluții solide între $(\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-})_x$ și $(\text{R}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-})_{1-x}$. Doparea are rolul de stabilizarea valenței 4^+ pentru ionii de Mn, fapt hotărâtor în proprietățile fizice ale manganitilor. Din punct de vedere structural, manganiti de lantan au o structură de tip *perovskit* (Fig. 1.12). În centrul cubului se află ionii de Mn aflați într-o coordinare octaedrică a ionilor de oxigen. În vârfurile cubului sunt ioni de La, respectiv A, unde A pot fi ioni de stronțiu.

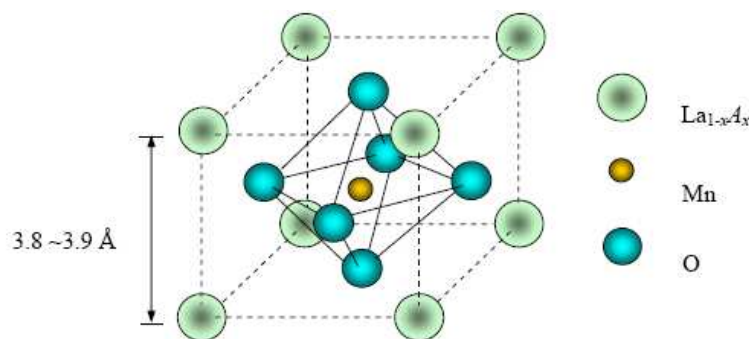


Figura 1.12 Structura de tip perovskit a compusului LSMO [56]

Primele cercetări cu privire la manganiti dopați au început în jurul anilor 1950 de către Jonnker, van Santen și Volger la uzinele Philips Eindhoven [57-58], care aveau ca temă de cercetare izolatori feromagnetici pentru transformatoare. În schimb, ei au descoperit în acești compuși feromagnetici, un comportament metalic și o magnetorezistență gigant, GMR (colossal magnetoresistance).

Magnetorezistența gigant (GMR) se poate explica prin diminuarea rezistenței la aplicarea unui câmp magnetic. Această diminuare a rezistivității este determinată de configurația particulară a sistemului de filme (multistraturi) metalice magnetice [59].

Acest fenomen este în general definit cu ajutorul uneia din următoarele ecuații:

$$MR = [\Delta R / R (H)] = [R (H) / R (0)] / R (H) \quad (1.3)$$

sau

$$MR = [\Delta R / R (0)] = [R (H) / R (0)] / R (H) \quad (1.4)$$

unde $R(H)$ și $R(0)$ sunt rezistența la o temperatura dată, sub un câmp magnetic aplicat H , respectiv sub un câmp nul [59].

Investigațiile teoretice au arătat ca acest efect provine din împrăștierea anizotropică a electronilor datorată interacțiunii spin - orbită. Din acest motiv, efectul GMR prezintă interes din punct de vedere practic, mai ales în aplicații din domeniul senzorilor de câmp magnetic și al capetelor de citire a informației înregistrate pe suport magnetic (hard disk) [60].

Această descoperire a atras după sine introducerea de către Zener [61] a mecanismului de *dublu schimb* pentru a explica apariția ordonării feromagnetice în manganiții de lantan dopați. Schițat în figura 1.13(a), mecanismul se bazează pe medierea unei interacțiuni feromagnetice de schimb de către electronul e_g între doi ioni de Mn^{3+} . Aceasta mediere presupune un transfer dublu de electroni: unul între ionul Mn^{3+} și orbitalul adiacent $2p$ al oxigenului, și unul între orbitalul $O 2p$ și ionul Mn^{4+} (Fig. 1.13a).

Din datele de literatură, din dependența rezistivității de temperatură pentru manganiții de lantan dopați cu calciu $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_3$ (LCMO) [62] și cu stronțiu $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$ (LSMO) [63] se pot distinge trei zone (Fig. 1.13b):

- Zona 1. La temperaturi mici rezistivitatea compuşilor crește cu creșterea temperaturii. La rezistivitate mică compuşii sunt într-o fază feromagnetică.
- Zona 2. Tranziția metal-izolator are loc la o anumită temperatura (temperatură Curie). Această temperatură coincide cu tranziția din faza feromagnetică în fază paramagnetică și depinde de ionul dopant pentru manganiți.
- Zona 3. În faza paramagnetică rezistivitatea scade cu creșterea temperaturii (izolator).

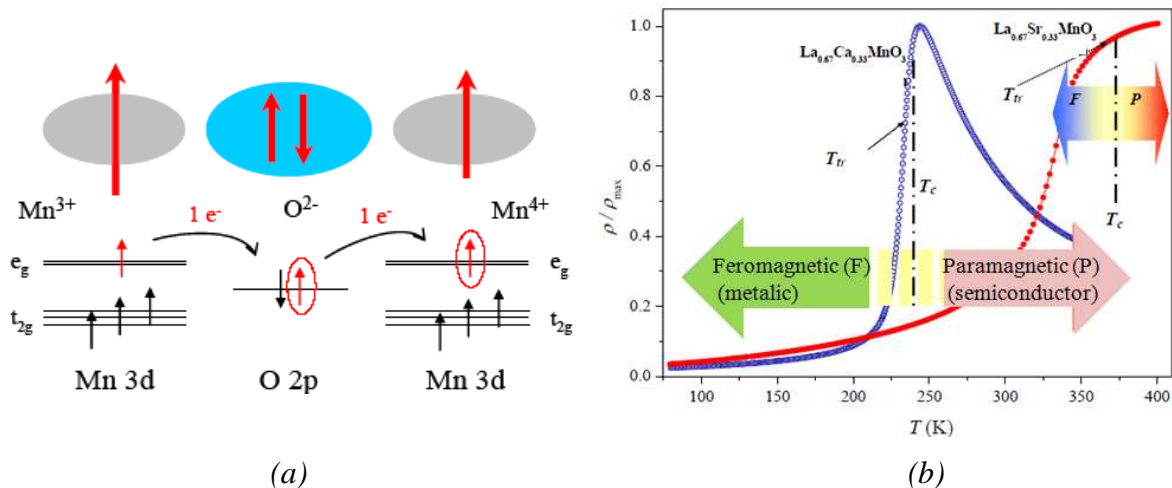


Figura 1.13 (a) Mecanismul de dublu schimb între Mn^{3+} și Mn^{4+} ; (b) Rezistivitatea normalizată în funcție de temperatura pentru $(La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_3$ și $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$), unde T_c și T_{tr} reprezintă temperatura Curie și temperatura de tranziție (modificată după [56])

1.7 Nanocentri artificiali de pinning în YBCO

În ultimul timp domeniul supraconductorilor de tip II s-a concentrat pe îmbunătățirea caracteristicilor de transport ale cablurilor supraconductoare ca urmare a ancorării vortexurilor prin centri artificiali nanometrici (nanocentri de pinning puternic corelați). Introducerea centrilor artificiali în filmul supraconductor are ca efect creșterea performanțelor cablurilor supraconductoare de temperatură înaltă prin îmbunătățirea proprietăților de transport ale filmului de YBCO.

Nanocentrii de pinning sunt incluziuni nanometrice izolatoare ($BaZrO_3$, Y_2O_3 , etc.) [64-67], în filmul supraconductor (reprezentarea schematică în figura 1.14) care au rolul de a bloca mișcarea vortexurilor sub influența forței Lorenz.

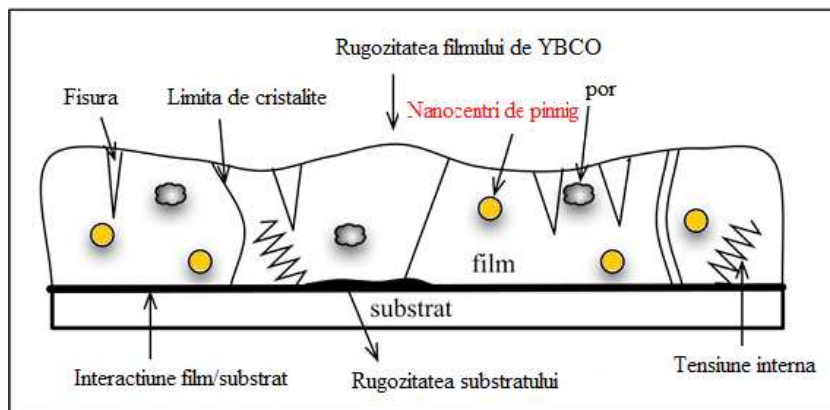


Figura 1.14 Reprezentarea schematică a centrilor artificiali în filmul de YBCO; cercurile galbene reprezintă centrii artificiali de pinning

În figura 1.14 sunt reprezentate schematic și defectele care pot să apară într-un film supraconductor: fisuri la suprafața filmului, tensiuni datorită incompatibilității structurale dintre substrat și film, pori datorită descompunerii fragmentelor organice în cazul filmelor obținute prin metode chimice.

Condiția ca un defect normal să fie un centru de ancorare a fluxonilor este ca dimensiunea lui să fie de același ordin de mărime cu lungimea de coerență a perechii de electroni Cooper. În cazul filmelor de YBCO lungimea de coerență în planul ab este $\xi_{ab}=3$ nm. Pe lângă dimensiunea centrului de ancorare în planului ab forma sa este de asemenea foarte importantă.

Centrii artificiali de pinning pot fi columnari sau punctiformi (Fig. 1.15 b,c).

Motivația folosirii $BaZrO_3$ și Y_2O_3 ca și centrii de pinning artificiali pentru YBCO sunt:

- punct de topire înalt comparativ cu cel al YBCO și astfel cinetica de reacție este lentă, rezultând particule de dimensiuni mici în filmul supraconductor;
- nu difuzează în rețeaua YBCO [68];
- deși prezintă o nepotrivire relativă mare a parametrilor reticulari $\delta \sim 8.11\%$ $BaZrO_3$ și 2.5% Y_2O_3 pot să crească epitaxial în YBCO, deoarece tensiunea dintre faze induce defecte de dimensiuni nanometrice, apropiate de dimensiunea parametrilor de rețea ai materialului supraconductor [69].

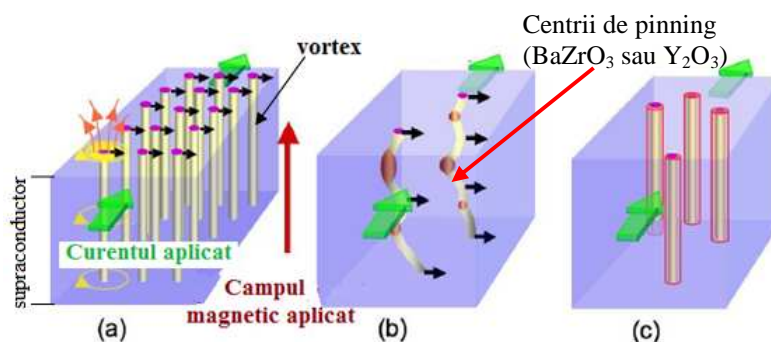


Figura 1.15 Reprezentarea schematică: (a) vortexurilor; (b)-(c) centrilor artificiali de pinning: punctiformi, respectiv columnari (modificată după [20])

1.8 Elaborarea filmelor subțiri epitaxiale

În general filmele subțiri prezintă o deosebită importanță pentru integrarea și miniaturizarea dispozitivelor electronice. De asemenea, filmele subțiri au multiple aplicații în industria optică pentru fabricarea filtrelor interferențiale, a straturilor de protecție și pentru

transportul de energie electrică. Din cauza grosimii mici (de la câțiva Ångstromi până la câțiva microni), filmele subțiri se apropie de o structură bidimensională. Ca urmare, efectele de suprafață influențează în mod semnificativ proprietățile filmului. Din această cauză, proprietățile filmelor subțiri sunt destul de diferite de ale monocristalelor și de ale masivului policristalin.

Din punct de vedere structural filmele subțiri pot fi monocristaline, policristaline sau amorfe. În funcție de condițiile de fabricație și de substratul folosit este posibil să se obțină toate cele trei tipuri de filme subțiri. Filme subțiri amorfe sunt importante în special ca straturi de protecție, iar filmele subțiri policristaline, cu un grad avansat de orientare, sunt utilizate în aplicații ca și compuși magnetice, dielectrice sau supraconductoare.

Filmele subțiri de calitate, epitaxiale sau policristaline, dense sau poroase, în funcție de aplicație, se pot obține prin metode fizice sau chimice. Metodele fizice necesită vid înalt, instalațiile de depunere fiind complicate și costisitoare. Metodele chimice de depunere a filmelor subțiri, în schimb, sunt ieftine, accesibile și relativ ușor de controlat.

Pentru a obține filme oxidice prin metode chimice trebuie să avem în vedere următoarele patru etape (prezentate schematic în figura 1.16):

- prepararea soluției precursorare;
- alegerea substratului și relația de compatibilitate dintre substrat și filmul depus;
- metoda de depunere;
- temperatura de tratament termic pentru cristalizare.

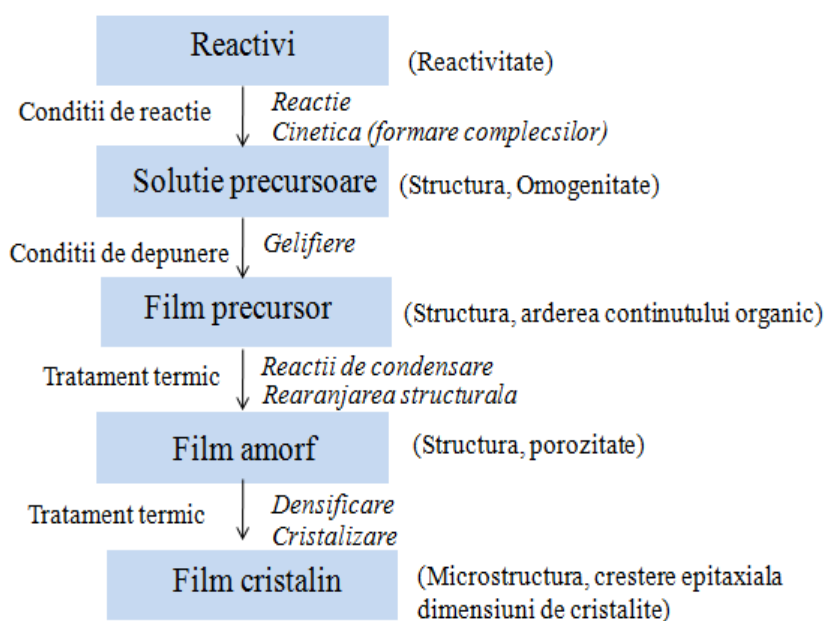


Figura 1.16 Etapele utilizate pentru obținerea filmelor oxidice epitaxiale prin metode chimice; în stânga sunt prezentați parametrii de control pe parcursul elaborărilor filmelor; în dreapta procesele care au loc pe fiecare etapă și aspectele structurale și morfologice

1.8.1 Metode chimice de sinteză pentru prepararea filmelor oxidice

Studiul de literatură asupra tehnicilor de preparare și caracteristicilor filmelor subțiri epitaxiale (conductoare și supraconductoare pentru materiale pe baza YBCO) a constituit baza de cunoștințe teoretice pentru stabilirea schemelor de fabricație a acestor materiale în raport cu reactivii aleși.

În ultimii ani interesul, față de filmele subțiri obținute prin *metode chimice de sinteză din soluție* (*Chemical Solution Deposition - CSD*) a crescut tot mai mult și această tendință continuă datorită performanțelor obținute prin aplicarea filmelor subțiri în domenii extrem de importante și variate (electronică, energie, transport, etc.) [70-71]. Folosind metoda CSD s-a reușit prepararea și creșterea epitaxială a numeroși compuși cu structuri complexe ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{BaZr}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$, $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, etc.), cu proprietăți feromagnetice, conductoare (conducție protonică și electronică), feroelectrice, dielectrice și supraconductoare [72-74]. În acest context se încadrează și obținerea prin metode chimice a arhitecturilor epitaxiale supraconductoare pe bază de YBCO pe substraturi metalice texturate.

Obținerea filmelor subțiri epitaxiale de calitate este condiționată de stoechiometrie, cristalinitate și puritatea precursorilor, de natura substratului și de condițiile de depunere. Pentru controlul concentrației cationilor, stoechiometriei oxigenului, a stărilor de oxidare ale cationilor au fost necesare, și în cazul materialelor supraconductoare, noi metode de sinteză. *Metodele chimice de sinteză din soluție* au fost aplicate în prezenta teză pentru obținerea filmelor epitaxiale de LSMO și YBCO.

Avantajele metodelor chimice constau în faptul că sunt simple și precise; permit o mai bună omogenizare la nivel atomic a cationilor constituenți, reducând astfel distanța de difuzie, cu consecințe asupra scăderii temperaturii de reacție; temperatura de sinteză este scăzută datorită creșterii reactivității în amestecurile inițiale; echipamentul necesar nu este scump.

Astfel, în general la sinteză soluției precursorare se parcurg etape precum: cântărirea probelor; dizolvarea; îndepărtarea excesului de reactiv (distilare); ajustarea pH-ului; adăugarea de agenți de complexare (chelatare); precipitare; concentrare; îndepărtarea impurităților.

Dezavantajele metodelor chimice se referă la faptul că reactivii trebuie să fie de puritate ridicată (99.99%); realizarea unei sinteze durează de obicei un timp destul de lung; precizia

scade odată cu micșorarea cantităților de probă (măsurători absolute); în funcție de reactivii utilizați pentru sinteze pot fi dăunătoare pentru mediul înconjurător.

Sub rezervele oricărei clasificări, în mod simplificat metodele chimice din soluție (CSD) pot fi cuprinse în două mari clase:

- procedeul sol-gel;
- descompunerea derivaților metal-organici (pentru prepararea soluțiilor precursoare).

În procedeele CSD se folosesc ca și precursori următoarele clase de derivați metal-organici: alcoxizi, carboxilați (formiați, oxalați, acetati, trifluoroacetați), acetilcetonați [75]. În toți acești compuși grupările organice se leagă de un metal prin intermediul oxigenului.

În știința materialelor un precursor se definește ca un complex care reacționează cu un ansamblu de compuși chimici (soluția precursoare) care, în urma unui tratament termic, în condiții controlate se transformă într-un material care prezintă proprietățile fizice și chimice dorite.

1.8.1.1 Procedeul sol-gel

Procedeul sol-gel este probabil cel mai utilizat și cel mai dezvoltat, pentru preparare ale diverselor materiale sub formă de pulberi și filme subțiri. Această metodă de sinteză oferă avantaje specifice în cazul preparării compușilor oxidici multicompenți [76-78]. Formarea unui gel asigură un grad înalt de omogenitate și reduce necesitatea difuziei atomice în timpul procesului de calcinare la stare solidă.

Termenul de **sol** se referă la o suspensie de particule coloidale cu dimensiuni cuprinse între 1 μ m-1nm. Faza de formare a solului este deosebit de importantă, strict controlată de puritatea precursorilor, de gradul de solubilizare a acestora în soluție, de valoarea pH-ului și temperatură, toți acești factori contribuind la realizarea unei vâscozități optime a solului.

Gelul reprezintă un solid coloidal sau polimer străbătut de o rețea internă de fluid, ambele componente fiind puternic dispersate. Procesul de hidroliză este condus în condiții controlate de temperatură, pH și concentrație în alcoxizi la adaosul de apă și alcool.

Alcoxizii metalici sunt compușii cei mai utilizați pentru sinteza filmelor subțiri. Alcoxizii metalici cu formula generală $M(OR)_n$ pot fi considerați fie derivați ai unui alcool ROH, fie ai unui hidroxid metalic $M(OH)_n$, R fiind un radical alchil (saturat sau nesaturat).

Alcoxizii formează ușor alcoxizi dubli sau heterometalici prin simplă amestecare, chiar și în cazul metalelor cu electronegativitate comparabilă [79].

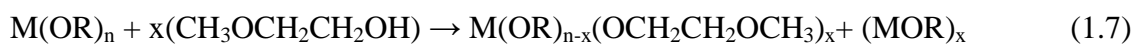
Combinății heterometalice pot fi obținute și prin condensarea termică a alcoxizilor și acetatilor, de obicei în soluții de alcool sau în hexan, rezultând o structură polimeră. Destabilizarea (gelifierea, adică formarea unui solid coloidal conținând componentul fluid dispersat într-o rețea tridimensională) poate fi obținută prin dispersarea în apă sau prin hidroliză catalizată de acizi sau baze. Dacă este utilizat un exces de apă, gelul, numit și gel coloidal sau un aquagel, este format dintr-o rețea continuă de particule. Dacă apa este adăugată treptat în cantități mici, particulele de sol cresc în dimensiuni printr-o reacție de condensare-polimerizare. Se obține un gel polimeric sau un alcogel [80].

Mecanismul simplificat al reacțiilor de hidroliză și policondensare cu formarea solurilor poate fi următorul [81]:



În cazul unei sinteze de acest tip trebuie să se ia precauțiile necesare pentru a exclude umiditatea din sistem. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea unei linii de vid (Schlenk) și prin folosirea în sinteză a solvenților organici, în prealabil uscați prin proceduri standard și păstrați apoi pe sodiu metallic.

În ultima perioadă au început să fie utilizate numeroase variante de sinteză a filmelor oxidice. Câțiva dintre cei mai utilizați alcoxizi pentru prepararea filmelor oxidice sunt $Y(OC_2H_5)_3$, $Ba(OC_2H_5)_2$, $Zr(OC_4H_9)_4$, etc [82]. Solventul cel mai folosit pentru formarea gelurilor este 2-metoxietanol, $(CH_3OCH_2CH_2OH)$ deoarece poate dizolva majoritatea alcoxizilor și este mai puțin sensibil la umiditate. Reacția care stă la bază este prezentată în ec. 1.7.



Unde M poate fi: Y(III), Ba(II), Cu(II), Mn(III), Ti(IV), etc.

Prin substituirea parțială a grupării alcoxid - metal rezultă un produs mai puțin sensibil la umiditate și foarte solubil în 2-metoxietanol. Această reacție necesită refluxări repetate pentru schimbul complet de ligand iar controlul final al vâscozității se realizează prin distilare sau diluare cu solvent.

S. Grigoryan și colab. [83] au preparat filme de YBCO cu bune proprietăți supracductoare pornind de la precursori de tip ytriu tris(acetilacetilacetonat)acetilacetonă -

$Y(C_5H_7O_2)_3C_5H_8O_2$, alcoxid de bariu și de cupru. Aceștia au fost refluxate cu 2-metoxietanol până la obținerea unei soluții limpezi. Pentru a crește gradul de udare a soluției de depunere s-a adăugat trietanolamină. Dezavantajul acestei metode este că soluția precursoră nu are o stabilitate mare.

I.H. Mutlu și colab. [84] au obținut soluții stabile pornind de la precursori de tip izopropoxid de ytriu, 2- etilhexanoat de bariu și metoxid de cupru. Precursorii au fost dizolvați într-un amestec de metanol sau etanol și acid acetic. Rolul acidului acetic este de a scădea viteza de hidroliză, astfel precipitarea la hidroxizi este mai dificilă. În soluție, prin reacția dintre alcoxid și acidul acetic rezultă un complex care nu hidrolizează instantaneu ca și în cazul alcoxizilor. Pentru ajustarea pH-ului la 6.5 s-a utilizat trietanolamina.

Variante alternative de prelucrare sol-gel (metoda Pechini)

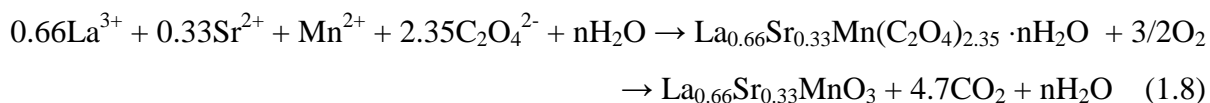
Metoda Pechini presupune formarea chelaților polibazici între acizi α -hidroxicarboxilici, acizi ce conțin cel puțin o grupare hidroxi (ca de exemplu acidul citric - $HOC(CH_2COOH)_2COOH$ și acidul glicolic- $HOCH_2COOH$ și acid etilendiaminotetraacetic - EDTA) și ioni metalici. Ioni metalici pot fi introduși sub formă de oxizi, carbonați, alcoxizi, α -hidroxicarboxilați sau nitrați [85]. Metoda citrat este cea mai utilizată pentru prepararea filmelor oxidice de LSMO și YBCO.

Nitrații metalici $Y(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$ și $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în raport stechiometric 1:2:3 sunt deseori utilizați ca și precursori pentru sinteza filmelor de YBCO [86]. Pornind de la oxizi dizolvați în acid azotic în care s-a adăugat etilen glicol și acid citric, W. Cui și colab. [87] au preparat filme de YBCO cu bune proprietăți supraconductoare. Filmele astfel obținute au o grosime în jur de 500 nm.

Nitrații sunt solubili în apă și în alcoolii, iar acidul citric are rolul de agent de chelatizare prin grupările C=O. Procesul de chelatizare are loc în timpul evaporării soluției precursore care conține nitrați metalici și acidul citric. Cima și colab. [88] a înlocuit acidul citric cu diferiți polimeri (alcool polivinilic, metil - celuloză, hidroximetil celuloză, etc.) pentru prepararea filmelor de YBCO. Avantajul utilizării acestor polimeri este de a obține grosimi cât mai mari ale filmelor în funcție de conținutul de polimer adăugat în soluția precursoră. Dezavantajul major al utilizării polimerilor constă în faptul că în timpul tratamentului termic acești polimeri se descompun rapid și generând porozitate și fisuri în filme.

Pentru prepararea filmelor de LSMO cei mai utilizați reactivi sunt nitrații metalici $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ și $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [89]. Azotații au fost dizolvați în apă, iar ca și

agent de chelatizare acidul citric a fost înlocuit cu acid oxalic. Reacțiile care stau la baza formării compusului LSMO prin această metoda sunt:



K. Jiang și colab. [90] au preparat filme de LSMO prin metoda citrat pornind de la azotați de lantan și stronțiu, iar azotatul de mangan a fost înlocuit cu oxalat de mangan. Sărurile au fost dizolvate în apă, iar ca și agent de chelatizare s-a adăugat acid citric.

E. M. Dedlovskaya și col. [91] au utilizat reactivi de tip Mn metalic, La_2O_3 și SrCO_3 . Aceștia au fost dizolvați separat în soluție de HNO_3 concentrat cu o cantitate minimă de apă distilată. Soluțiile de nitrați preparate cu o concentrație de $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ au fost utilizate ca soluții de plecare. În soluția stoichiometrică de nitrat s-a adăugat un amestec de acid citric (utilizat ca agent de complexare) și acrilamida N,N'-metilacrilamidă (utilizat ca agent de polimerizare). Soluția rezultată a fost agitată în jur de o oră și apoi s-a evaporat lent.

Avantajul metodei sol-gel este acela că ea asigură o alternativă relativ simplă și versatilă prin schimbarea precursorilor și a agentului de chelatizare în vederea obținerii unei soluții precursorare stabile și cu un grad bun de udare a substratului. Dezavantajul major al acestei metode este ca precursorii utilizați sunt sensibili la umiditate, din acest motiv manipularea acestora se face sub flux (curent) de argon.

1.8.1.2 Descompunerea derivaților metal-organici

Pentru obținerea filmelor subțiri se utilizează ca și reactivi inițiali derivații organici ai metalelor (acetilacetați, carboxilați, trifluoroacetați, etc.) [92-93]. Prin folosirea acestor reactivi soluțiile precursorare pot fi clasificate în soluții cu conținut mare de fluor (trifluoroacetați), conținut mic de fluor (un singur compus de tip trifluoroacetat) sau conținut zero de fluor (precursori de tip carboxilați și acetilacetați).

Pentru prepararea unei soluții precursorare de depunere pentru obținerea filmelor subțiri epitaxiale este necesar să se aducă în soluție acești reactivi (precursori). Precursorii sunt dizolvați în solvenți adecvați și amestecați în raportul stoichiometric necesar compoziției filmului.

Derivații organici ai metalelor sunt cei mai utilizați, datorită faptului că solubilitatea lor în solvenți organici polari și nepolari poate fi reglată prin modificarea părții organice a

moleculii (prin creșterea sau scăderea numărului de atomi de carbon din structura precursorilor). Majoritatea componenților organici sunt eliminați în timpul tratamentului termic între 200-400 °C fără reziduu, doar prin eliminarea părții organice în atmosferă. Uneori aceste reacții exoterme pot fi violente, ceea ce conduce la fisurarea filmelor subțiri.

În ceea ce privește depunerea pe suprafețe mari, metoda care utilizează precursori de tip acetati, acetilacetați și trifluoroacetați prezintă avantajul de a asigura viteze mari de depunere. Din aceste motive este general acceptată ideea ca această metodă de depunere ar putea fi cea mai adecvată pentru fabricarea pe scară largă a benzilor supraconductoare de temperatură înaltă.

Pentru a înțelege procesul de decompunere și modul de coordonare a metalului în acești complecși ai metalelor s-a detaliat comportarea acestora.

Acetilacetați metalici

Acetilacetonă, cea mai simplă β -dicetonă (2,4-pentandionă), a fost primul agent de chelatizare, utilizat de Werner [94-95]. Acetilacetonă conține două grupări carbonil (C=O) separate de o grupare CH₂- și legate de radicali organici. Legătura dublă din gruparea carbonil C=O este polară, electronii puși în comun fiind deplasați spre atomul de oxigen mai electronegativ. Din această cauză moleculele cetonelor sunt polare. Un număr considerabil de elemente metalice formează combinații complexe cu β -dicetonă. Funcționând ca liganzi bidentați, formează cicluri hexaatomice. Astfel, acetilacetonă (acac), 2,4-pentandionă, CH₃COCH₂COCH₃, se comportă ca un acid; pierzând un proton, ea formează anionul CH₃COCHCOCH₃⁻ (pK=9) care este unul dintre liganzii cu cele mai multe posibilități de coordonare.

Reacția de ionizare a acetilacetonei este reprezentată în reacția 1.9, iar tautomeria ceto-enolică a acetilacetonei este prezentată în figura 1.17.

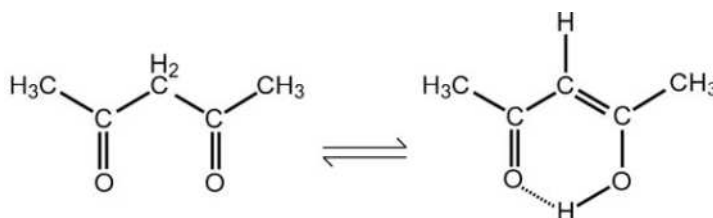
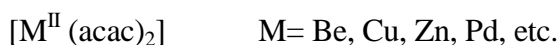


Figura 1.17 Tautomerie ceto-enolică a acetilacetonei

Cele mai multe combinații complexe conținând ca ligand acetilacetonă sunt de forma:





Acetilacetonatii metalelor se formează în general din reacția dintre acetilacetonă și metalul corespunzător (ec. 1.10).



În unele cazuri acetilacetonatii metalici sunt anioni complecși. Astfel, pe lângă combinațiile neutre de tipul $\text{Ln}(\text{acac})_3$, unde Ln reprezintă ionul trivalent al unui element din grupa lantanidelor.

Acetilacetonă prezintă o varietate mare de posibilități de coordinare la un ion metalic central. Modul obișnuit de coordinare al acetilacetonei, stabilit prin determinări structurale de raze X, este acela în care anionul acestei molecule funcționează ca ligand bidentat cu atomi donori de oxigen (Fig. 1.18). Pe lângă această posibilitate de coordinare, acetilacetonă poate funcționa ca un ligand monodentat, când se leagă fie prin intermediul carbonului 3, fie prin intermediul sistemului de electroni π și de asemenea ca ligand tridentat- în unele combinații complexe polinucleare, când se leagă atât prin atomi de oxigen, cât și prin atomul de carbonul 3.

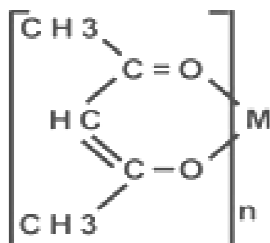


Figura 1.18 Structura acetilacetonatului metalic, n valența metalului

Acetilacetonatii metalici sunt în general ușor de preparat, solubili în solvenți organici și sunt suficient de stabili încât să poată fi distilați [45]. Acestea sunt proprietăți foarte importante în prepararea soluțiilor precursorare pentru depunerea filmelor oxidice.

Stabilitatea mare a chelaților metalici cu β -dicetone, față de cea a altor chelați a fost explicată prin argumente bazate pe reactivitatea chimică a acetilacetonaiilor metalici. În general, coordonarea unei molecule organice la un ion metalic poate să determine modificări radicale în reactivitatea ei chimică. Aceste modificări pot fi determinate de schimbarea distribuției electronice în urma coordonării în molecula respectivă, de la legare prin coordinare a unui centru activ din punct de vedere chimic.

La creșterea temperaturii acetilacetații metalici se descompun odată cu formarea de carbonați sau oxizi ai metalelor corespunzătoare. Datorită catenei ramificate, descompunerea poate avea loc cu o pierdere bruscă de masă care poate provoca pori sau fisuri în filmul oxidic. De aceea optimizarea tratamentului termic este necesară atunci când se folosesc acetilacetați ca și precursori.

Carboxilați metalici

Acetații se obțin prin neutralizarea acizilor carboxilici cu hidroxizi, oxizi sau carbonați metalici. Structura unui acetat care coordonează un ion bivalent este prezentată în figura 1.19.

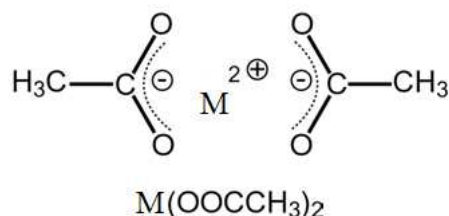


Figura 1.19 Reprezentarea schematică a acetatului unui ion metallic divalent

În mod obișnuit carboxilații sunt solubili în acizii carboxilici din care provin (CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) și mai puțin solubili în apă și în solvenți polari, solubilitatea lor scăzând odată cu creșterea catenei. Carboxilații metalelor nu sunt stabili în apă, dar sunt stabili în acizi carboxilici (acid acetic, acid propionic) [49]. Precursorii de tip acetat nu sunt sensibili la umiditate.

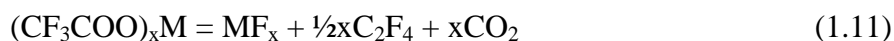
J. T. Dawley și colaboratorii [96] au preparat filme de YBCO pornind de la precursori de tip acetați în raportul 1:2:3. Acești precursori au fost dizolvați într-un exces de metanol, izopropanol sau 1,2 propandiol. Pentru complexare s-a utilizat acid acetic, soluția fiind stabilă în aer timp de 6 luni.

Ca și în cazul acetilacetaților, sărurile acidului acetic se descompun odată cu creșterea temperaturii și cu formarea de carbonați sau oxizi ai metalelor componente. Descompunerea acetaților poate avea loc cu o pierdere mai lentă de masă datorită masei moleculare mai mici decât a acetilacetaților, ceea ce constituie un avantaj pentru prepararea filmelor oxidice [97].

Trifluoroacetați metalici

Interesul față de precursorii pe bază de fluor utilizați la obținerea filmelor oxidice (conductoare, supraconductoare, etc.) se datorează faptului ca aceștia se descompun fără formarea carbonaților ca fază intermediară [98-99]. Se știe că în procesul de descompunere acetații și acetilacetații formează în mod inevitabil carbonați [100]. S-a observat că de cele mai multe ori CO₂ rezultat ca urmare a descompunerii carbonatului de bariu reacționează cu compusul YBCO formând faze nesupraconductoare la suprafața fazei supraconductoare, ceea ce are drept consecință deteriorarea proprietăților supraconductoare [101].

În aer trifluoroacetații metalici se descompun într-o singură etapă cu formarea de fluoruri metalice. O reacție posibilă de descompunere a trifluoroacetaților metalici a fost descrisă de către Mosiadz [102].



În atmosferă umidificată însă, trifluoroacetații metalici se descompun la o temperatură mai joasă decât în atmosferă uscată cu formarea unor oxifluoruri M(O,F)₂ [102]. Produsul final de descompunere este MF_x, așa cum este de așteptat.

Principalul dezavantaj al utilizării trifluoroacetaților constă în degajarea acidului fluorhidric în timpul tratamentului termic al filmului precursor, fapt ce produce porozitate în interiorul filmului [103]. Degajarea acidului fluorhidric (HF) necesită măsuri de protecție specifice.

Acizi carboxilici

Pentru obținerea unei soluții precursorare de depunere, derivații organici ai metalelor se pot dizolva în diferiți solvenți. Adesea se utilizează în acest scop acizii carboxilici corespunzători (acid acetic, CH₃COOH, acid propionic, CH₃CH₂COOH, acid trifluoroacetic, CF₃-COOH) [104]. Adăugarea acizilor carboxilici este foarte importantă deoarece crește solubilitatea ionilor metalici. Așa cum se va demonstra în capitolele următoare, acizii carboxilici au rolul și de a stabili soluția de depunere.

Toate aceste proprietăți se datorează structurii grupării carboxil. Gruparea carboxil este o grupare funcțională trivalentă plană cu atomul de carbon hibridizat sp² și formată dintr-o grupare carbonil și una hidroxil (Fig.1.20a). Gruparea carboxil se deosebește de alte grupări cu structură similară prin: a) aciditate mare, adică tendința mare a grupării O-H (în comparație cu grupa O-H de la alcoolii) de a ceda un proton și de a forma anionul carboxilat, COO⁻; b)

lipsa de reactivitate a grupării CO (în comparație cu gruparea CO din aldehide și cetone). Gruparea CO din carboxil nu determină aproape niciuna dintre reacțiile de adiție caracteristice aldehydelor și cetonelor.

Aceste deosebiri de comportament se datorează conjugării izovalente a electronilor p ai unuia dintre atomii de oxigen cu electronii π ai dublei legături C=O. Repartiția uniformă a electronilor în sistemul de trei atomi, O-C-O, ai ionului de carboxilat se prezintă prin structuri limită (Fig. 1.20b) sau prin structura prezentată (Fig. 1.20c), dar în ambele cazuri se observă distribuția uniformă a electronilor și a sarcinii [105].

Datorită conjugării care apare între electronii neparticipanți ai atomului de oxigen al grupării -OH și electronii π ai grupării carbonil care își pierde individualitatea, gruparea carbonil își pierde caracterul nesaturat, iar densitatea electronică a grupării -OH scade, aceasta mărindu-și aciditatea.

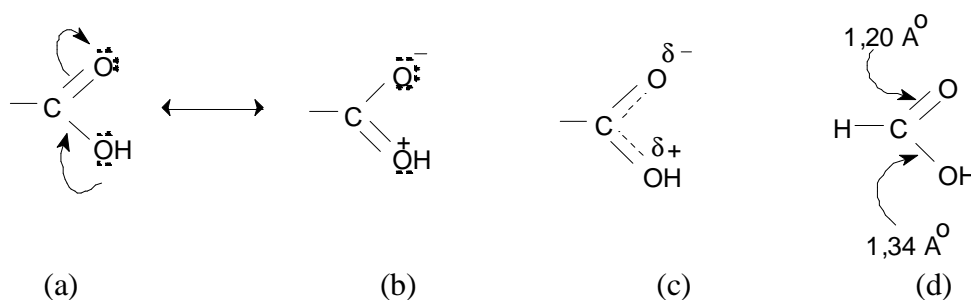


Figura 1.20 Reprezentarea schematică a structurii grupării carboxil

1.8.2 Alegerea substraturilor pentru depunerea filmelor oxidice

Un rol deosebit de important în realizarea filmelor subțiri de calitate îl are tipul substratului utilizat și proprietățile acestuia. În timpul tratamentului termic substratul are un rol foarte important pentru creșterea epitaxială a filmelor oxidice.

În cazul arhitecturilor supraconductoare cel mai utilizat material pentru substrat este nichelul (Ni) și aliajele pe bază de nichel texturate printr-un tratament termo-mecanic datorită compatibilității parametrului de rețea și a coeficientului de dilatare termică, a rezistenței la oxidare și a prețului de cost relativ mic. Principalul dezavantaj îl reprezintă difuzia Ni în stratul de YBCO supraconductor degradând astfel proprietățile de transport.

Fabricarea substraturilor metalice cu textura controlată reprezintă un prim stadiu în obținerea benzilor supraconductoare de temperatură înaltă. Calitatea texturii materialului supraconductor este strâns legată, prin epitaxie, de cea a substratului. Pentru a crește epitaxial

filme supraconductoare de YBCO pe substraturi metalice biaxial texturate este necesară depunerea epitaxială a unui strat/straturi intermediare numite straturi tampon.

La ora actuală sunt cunoscute două metode viabile pentru realizarea acestei arhitecturi:

➤ IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) - depunere asistată de un fascicol ionic care presupune depunerea pe un substrat policristalin a unui strat tampon texturat [106-108]. Folosind această metodă este posibilă creșterea unui strat intermediar orientat, pe care urmează să fie crescut epitaxial stratul supraconductor (Fig. 1.21a).

➤ RABiTS (*Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrates* – substrat texturat biaxial prin laminare) constă dintr-un substrat metalic texturat biaxial printr-un proces termomecanic pe care se depun succesiv straturile tampon și supraconductor (Fig. 1.21b) [109-111].

Metoda RABiTS a fost dezvoltată de echipa de cercetare de la Oak Ridge National Laboratory, SUA [112]. Ideea acestei metode constă în utilizarea unui substrat metalic sau aliaj în prealabil texturat biaxial, de Cu sau Ni, pe care se depun epitaxial atât stratul tampon, cât și filmul de YBCO. În felul acesta textura substratului metalic se transmite straturilor tampon, iar în final filmului de YBCO prin epitaxie. Prin acest procedeu textura cubică se dezvoltă prin laminarea unui metal sau aliaj cu structură cubică cu fețe centrate urmată de un tratament termic de recristalizare. Principalul avantaj al metodei RABiTS este ușurința realizării substratului, chiar și la scară industrială (lungimi cuprinse între 50-100 metri) [106, 112].

Pe aceste substraturi obținute prin metodele IBAD și RABiTS s-au obținut filme supraconductoare cu o densitate de curent de peste 10^6 A/cm² la temperatura 77 K.

Aceste arhitecturi prezintă o alternativă pentru fabricarea cablurilor de transport de curent sau alte aplicații care rezista la densități de curent de 10^5 A/cm² ori mai mari decât cablurile convenționale.

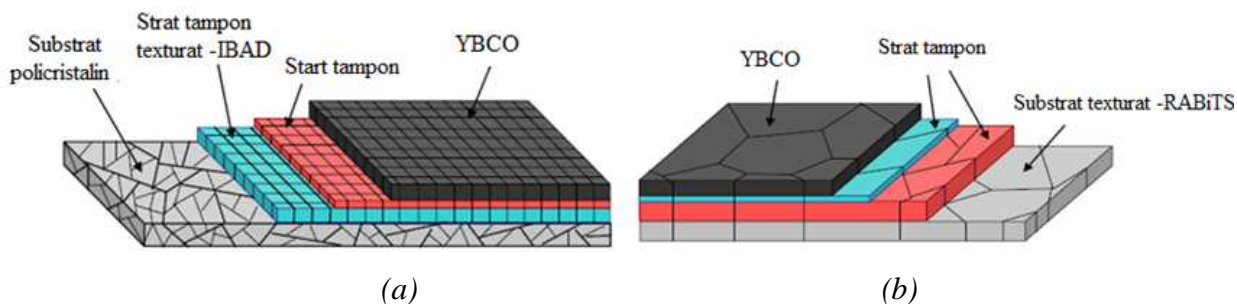


Figura 1.21 Schema de principiu a arhitecturii supraconductoare obținute prin metoda: (a) IBAD; (b) RABiTS (modificată după [113])

Pentru studii preliminare și pentru optimizarea unei metode de obținere a filmelor oxidice se folosesc substraturi monocristaline (SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO , etc.). Un rol determinant pentru creșterea epitaxială a filmelor subțiri îl are compatibilitatea structurală dintre substrat și film. Lipsa ei cauzează tensiuni la nivelul filmului datorită diferenței parametrilor reticulari dintre substrat și materialul care se dorește a fi depus.

Creșterea epitaxială este posibilă numai dacă nepotrivirea relativă δ dintre substrat și film îndeplinește condiția [114]:

$$\delta = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{sub}}} < 10\% \quad (1.12)$$

unde: a_{sub} – parametrul reticular al substratului

a_{film} - parametrul reticular al filmului

Creșterea epitaxială este posibilă dacă filmul depus are o constantă de rețea care diferă cu cel mult 10% față de constanta de rețea a substratului monocristalin - pentru ca să nu inducă anizotropie ca urmare a tensiunii, perpendiculare pe suprafața de creștere a filmului.

În general tensiunea este un mod elastic care, prin apariția unei deformări în structura cristalină în plan, induce și o deformare a celulei elementare în afara planului cristalin. Dacă $a_{\text{sub}} > a_{\text{film}}$, $\delta > 0$ (Fig. 1.22c) rezultă o tensiune în plan (întindere), dar în afara planului există o compresie. Pentru $\delta < 0$, $a_{\text{sub}} < a_{\text{film}}$ (Fig. 1.22b) tensiunea indusă între film și substrat este de compresie în plan, dar în afara planului există o întindere.

În final, dacă parametrii reticulari sunt egali (Fig. 1.22a) nu există nici un fel de tensiune, ceea ce reprezintă o situație ideală [101]. În tabelul 1.2 este prezentată compatibilitatea cristalină a LSMO și a YBCO în raport cu o serie de substraturi monocristaline și metalice.

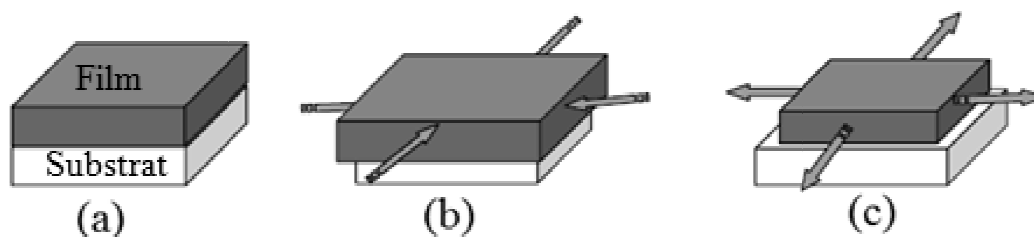


Figura 1.22 Tensiunile induse de substrat (a) fără tensiune, $\delta=0$, (b) compresie, $\delta < 0$, (c) întindere $\delta > 0$

Tabelul 1.2 Datele structurale ale unor materiale utilizate ca și substraturi suport și straturi tampon

Substrat	Structura cristalină	Parametru de rețea	Tensiune de interfață LSMO (%)	Tensiune de interfață YBCO (%)
SrTiO ₃	cubică	0,3905	0,41	1,36
LaAlO ₃	Cubică/piroclor	5,36	-2,67	-1,58
MgO	cubică	0,421	7,6	8,5
Si	cubică	0,543	28,38	29,06
Al ₂ O ₃	hexagonal	a=0,47 c=1.29	18,30	19,07
Ni	CFC	3.52		-9,38
Strat tampon				
CeO ₂	cubică	0,541	-1,66	-0,70
Y:ZrO ₂ (YSZ)	cubică	0,523	-5,16	-4,16
LSMO	cubică	0.875		

1.8.3 Metoda de depunere a filmelor subțiri

Depunerea din soluție a filmelor se poate realiza prin imersie (dip-coating), centrifugare (spin-coating), picurare (dripping) și pulverizare (spraying). Pentru obținerea filmelor din prezenta teză a fost utilizată metoda de centrifugare.

Centrifugarea este o metodă de depunere de straturi subțiri, uniforme pe un substrat plan. Schema de principiu este prezentată în figura 1.23(a). O cantitate de soluție în exces este plasată pe un substrat care se rotește cu o viteză ridicată în vederea eliminării excesului de soluție datorită forței centrifuge. Spinner-ul este prevăzut cu un sistem de vid care asigură fixarea substratului. Rotirea se continuă până când soluția se întinde până la marginile substratului și până când se obține stratul de grosimea uniformă. Solventul folosit este în mod obișnuit volatil și se evaporă imediat. Astfel, cu cât este mai mare viteza unghiulară ω , cu atât se obțin straturi mai subțiri.

Grosimea filmului poate fi ajustată variind viteză de rotație, timpul de rotație și concentrația soluției folosite. Spinner-ul permite atingerea a maxim 5000 rotații/minut și durate de timp (urcare/coborâre) prestabilite cu ajutorul unui releu de timp. Aplicarea fluidului pe substrat se poate face cu ajutorul unui dispenser (seringă) sau pipetă. În general se aplică mai multă soluție decât este necesară în mod real pentru acoperirea substratului.

În timpul centrifugării pot să apară defectele tipice de centrifugare: particule de praf, soluția precursoră nu acoperă în totalitatea suprafața substratului (datorită volumului mic de soluție depus pe substrat sau datorită gradului de udare prea mic a soluției utilizate). Aceste defecte sunt prezentate în figura 1.23(b).

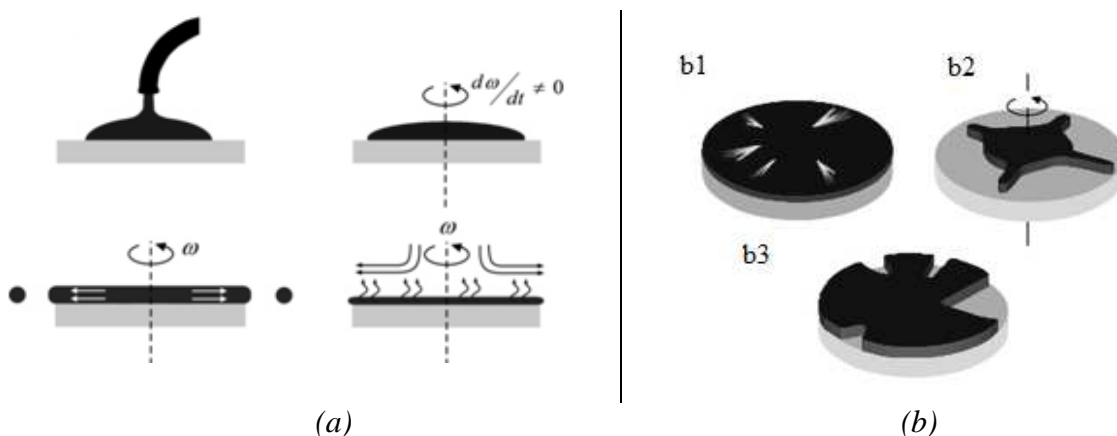


Figura 1.23 (a) Schema de principiu a depunerii prin centrifugare; (b) Defecte tipice de centrifugare: b1- particule de praf pe suprafața filmului depus, b2- soluția precursorare care nu acoperă uniform suprafața substratului, b3- substratul nu este acoperit în totalitate datorită volumului prea mic de soluție (modificată după [115])

1.8.4 Procesul de cristalizare a filmelor

Filmul odată depus prin centrifugare este uscat la 70 °C pentru evaporarea solventului. Filmul astfel obținut este supus unui tratament termic în două etape: prima etapă este de piroliză și a doua etapă este de cristalizare. În prima etapă de piroliză are loc descompunerea precursorilor la temperaturi relativ joase 23-400 °C prin eliminarea părții organice, iar la final cel mai adesea se formează un film amorf. În a doua etapă de temperatură înaltă, cuprinsă în intervalul 600-1100 °C, are loc densificarea și cristalizarea filmului la faza oxidică dorită.

În funcție de viteza de creștere a temperaturii, densificarea se poate petrece înainte sau după etapa de cristalizare. În timpul cristalizării apar următoarele procese: formarea compusului dorit, creșterea de cristalite pe suprafața filmului, eliminarea porilor, copierea texturii substratului de către film (creștere epitaxială) [32].

Pentru optimizarea tratamenului termic în vederea scurtării timpului acestuia, filmele uscate la 70 °C sunt tratate termic într-o singură etapă, fără piroliză.

În varianta de tratament termic într-o singură etapă, filmul este încălzit de la temperatura camerei până la temperatura de cristalizare - unde are loc simultan descompunerea părții organice și cristalizarea/creșterea epitaxială a filmului oxidic. Aceste două procese au loc într-un timp foarte scurt dacă viteză de încălzire este mare (20-25 °C/min).

Din teoria clasică a nucleației și a creșterii, nucleația omogenă a unei cristalite sferice dintr-un film amorf rezultă că variația energiei libere Gibbs, ΔG_{omog} este dată de relația [75]:

$$\Delta G_{\text{omog}} = V(\Delta G_v + \Delta G_e) + A\gamma \quad (1.13)$$

unde:

V - volumul nucleelor;

A – suprafața interfeței dintre nucleee și faza amorfă inițială;

ΔG_v - diferența energiei libere volumice;

ΔG_e - variația energiei elastice;

γ - energia de interfață a fazei nou formate.

Cu ajutorul acestei relații se poate obține bariera de energie pentru o nucleație omogenă viabilă:

$$\Delta G_{\text{omog}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \quad (1.14)$$

Neomogenități de tipul defectelor de suprafață sau alte defecte pot reduce semnificativ bariera de energie a nucleației. Forma nucleului și prin aceasta energia barierei de nucleație (Fig. 1.24) depinde de:

$$\gamma_{sa} = \gamma_{ca} \cos\theta + \gamma_{sc} \quad (1.15)$$

unde: s – substrat, c – nucleu cristalin, respectiv a - matricea amorfă.

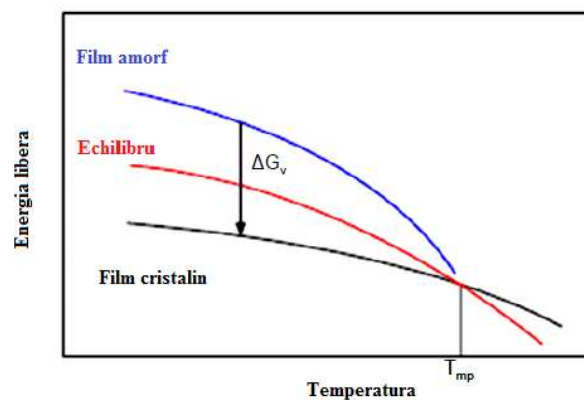


Figura 1.24 Reprezentarea schematică a energiei libere a filmului derivat din soluție [75]

Energia superficială inițială pentru nucleația heterogenă este γ_{sa} , iar γ_{ca} și γ_{sc} reprezintă energiile superficiale ale suprafețelor nou create între nucleu și matrice, respectiv între nucleu și substrat. Unghiul de contact dintre γ_{ca} și γ_{sc} este θ_c (Fig. 1.25). Bariera energetică pentru nucleație se reduce proporțional cu θ , iar nucleația se consideră în acest caz

heterogenă. Efectele energiei de deformare pot modifica energia interfețelor. Dar datorită faptului că aceste modificări nu pot fi verificate experimental, ele sunt neglijate în acest model simplificat.

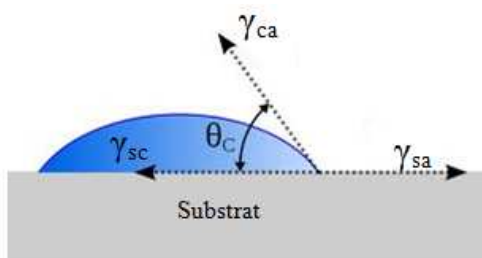


Figura 1.25 Unghiul de contact (θ) la interfața substrat-film

Pentru $\theta \neq 0$ bariera energetică a nucleației heterogene poate fi descrisă prin relațiile:

$$\Delta G_{\text{hetero}}^* = \Delta G_{\text{hetero}}^* f(\theta) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} f(\theta) \quad (1.16)$$

unde $f(\theta)$ poate fi definit folosind formula:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.17)$$

Bibliografie

- [1] H. K. Onnes, " Further experiments with liquid helium, Communication from the physical laboratory of the University of Leiden,"1911.
- [2] B. D. Josephson, "Possible new effects in superconductive tunneling," *Phys. Lett.*, vol. 1, pp. 251-253,1962.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper și J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 108, p. 1175,1957.
- [4] J. G. Bednorz și K. A. Müller, "Possible superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Z. Phys. B*, vol. 64, p. 189,1986.
- [5] Bednorz și Muller, " Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O system.," *Zeitschrift fur Physik B*, vol. 64, p. 189,1986.
- [6] C.W.Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng și Y. Q. Wang, "The Prospect of Superconductivity at Very High-Temperatures " *Journal of Applied Physics - Review Papers*, vol. 26, pp. 2011-2016,1987.
- [7] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J.Torng, P. H. Hor și R. L. Meng, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure," *Phys. Review Lett.*, vol. 58, pp. 908-910,1987.
- [8] C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor și Z. J. Huang, "Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements," *Phys. Review Lett.*, vol. 60, pp. 941-943,1988.
- [9] H. Sekine, J. Schwartz și T. Kuroda, "Comparison of Bi-System 2223 and 2212 Thick Superconducting Tapes: Grain Alignment, Current Density, and Strain Effects," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, pp. 1596-1599,1991.
- [10] P. Dai, B. C.Chakoumakos, G. F. Sun, K. W. Wong, D. F.Lu și Y. Xin, "Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8 + x$ by Tl substitution," *Physica C: Superconductivity*, vol. 243, pp. 201-206,1995.
- [11] V. P. Lebedev, V. S. Krylovskii și V. M. Pinto, "Influence of cyclic change of normal and superconducting states on the deformation of Au-In alloys " *Low Temp. Phys.*, vol. 23, p. 848,1997.
- [12] <http://www.superconductors.org/>. 21.05.2011.
- [13] A. L. i. Gil, "Superconducting nanocomposite films grown by chemical solution deposition: synthesis, microstructure and properties," Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)-teza de doctorat, Barcelona, 2010.

- [14] H. Liu, X. Jia, W. Zhang, L. Zhao și J. Meng, "Superconducting Gap and Pseudogap in Sm(O_{1-x}F_x)FeAs Layered Superconductor from Photoemission Spectroscopy," *Cond. Mat.Phys.* , vol. 805, pp. 4-10,2008.
- [15] B. R. Cooper, "Theory of Superconductivity," *Ieee Spectrum*, vol. 2(8), p. 158,1965.
- [16] J. Schrieff. și D. C. Mattis, "Localized Magnetic Moments in Dilute Metallic Alloys - Correlation Effects," *Phys. Review.*, vol. 140(4A), p. 1412,1965.
- [17] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vicker, M. Eisterer, S. Toenies, H. W. Weber, M.Fukutomi, K. Komori și K. Togano, *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 16, p. 297,2003.
- [18] J. Bardeen, L. N. Cooper și J. R. Schrieffer, "Microscopic Theory of Superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 162-164,1957.
- [19] H. Kamimura, H. Ushio, S. Matsuno și T. Hamada, *Theory of Copper Oxide Superconductors*, 2005.
- [20] J. Sarrao și W. K. Kwok, *Basic research needs for superconductivity*. Los Alamos National Laboratory, 2006.
- [21] E. H. Brandt și G. P. Mikitik, "Why an ac magnetic field shifts the irreversibility line in type-II superconductors.," *Phys. Rev. Lett.* , vol. 89, pp. 270-281,2002.
- [22] A. G. Llordési, "Superconducting nanocomposite films grown by chemical solution deposition: synthesis, microstructure and properties," Teza de doctorat, 2010.
- [23] A. Wadas, A. Fritz și O. Hug, "Magnetic force microscopy signal of flux line above a semiinfinite type-II-superconductor theoretical approach," *Z. Phys. B*, vol. 88, pp. 317-320,1992.
- [24] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin și V. M. Vinokur, "Vortices in high-temperature superconductors," *Rev. Mod. Phys.* , vol. 66, pp. 1125-1388,1994.
- [25] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, New York, 1996.
- [26] A. L. Gil, "Superconducting nanocomposite films grown by chemical solution deposition: synthesis, microstructure and properties," Teza de doctorat, 2010.
- [27] D. R. Nelson și V. M. Vinokur, "Localization and correlated pinning of superconducting vortex arrays," *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 13060-13097,1993.
- [28] W. Meissner și R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, vol. 21, p. 787,1933.
- [29] J. R. Zimmerman și M. R. Foster, "Standardization of NMR high resolution spectra," *J. Phys. Chem.*, vol. 61, pp. 282-289,1957.
- [30] A. P. Malozemoff, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, Q. Li, M. Rupich, C. Thieme, W. Zhang, A. Goyal și M. Paranthaman, "Low-cost YBCO coated conductor technology," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 13 pp. 473-480,2000.

- [31] H. C. Yang, J. H. Chen, S. H. Wan și C. H. Chen, "Superconducting Quantum Interference Device: The Most Sensitive Detector of Magnetic Flux," *J. of Engineering Science* vol. 6, pp. 9-18, 2003.
- [32] K. Knoth, S. Engel, C. Apetrii, M. Falter, B. Schlobach, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz și B. Holzapfel, "Chemical solution deposition of YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors," *S. S. and Mat. Science* vol. 10, pp. 205-216, 2006.
- [33] S. Mukoyama, M. Yagi, N. Kashima, Y. Yamada și Y. Shiohara, "Development of an HTS power cable based on YBCO tapes," *Adv. Science and Technology* vol. 47, pp. 220-227, 2006.
- [34] J. Sestak, "Phase diagrams in CuO_x, based superconductors," *Pure & Appl. Chem.*, vol. 64, pp. 125-136, 1992.
- [35] C. Palache, H. Berman și C. Frondel, *Dana's system of mineralogy, (7th edition)* vol. I 1944.
- [36] Y. Xu, "High J_c epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} films through a non-fluorine approach for coated conductor applications," Teza de doctorat, 2003.
- [37] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen," vol. VII, VIII, pp. 1927-1928, 1927.
- [38] T. P. Sheahen, *Introduction to high-temperature superconductivity - Plenum Press, New York*, 2004.
- [39] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace și I. K. Schuller, "Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in YBa₂Cu₃O_{7-x}" *Phys. Rev. B.*, vol. 36, pp. 3608 - 3615, 1987.
- [40] L. T. Wille, A. Berera și D. Fontaine, "Thermodynamics of oxygen ordering in YBa₂Cu₃O_x," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 1065 - 1068, 1988.
- [41] J. R. Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlata, J. Bossyc, J. Y. Henry și G. Lapertot, "Inelastic neutron scattering study of the spin dynamics in YBa₂Cu₃O_{6.92}," *J. Mag. Mat.*, vol. 116, pp. 336-338 2002.
- [42] B. A. Glowacki. (2003). *High-T_c Superconducting Conductors for AC and DC Applications in: Studies of HTS superconductor applications (Advances in Research and Applications). 1.*
- [43] B. Obst, R. Nast, G. Kotzyba și W. Goldacker, "YBCO Coated Conductor Applications – A Texture Problem," *Mat. Science* vol. 495, pp. 1353-1358, 2005.
- [44] N. Tal, "Experimental Study of Electrical Parameters of YBCO Coated Conductors," Faculty of Natural Science Ben-Gurion, 2007 -teza de doctorat.
- [45] Z. M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P. X. Zhang și A. Girard, "La₂Zr₂O₇ films on Cu-Ni alloy by chemical solution deposition process," *Mat. Sci. and Engineering B* vol. 130, pp. 126-131, 2006.

- [46] K. Knoth, R. Huhne, S. Oswald, L. Schultz și B. Holzapfel, "Detailed investigations on La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition," *Acta Materialia* vol. 55, pp. 517-529,2007.
- [47] E. Stewart, M. S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy și M. Paranthaman, "Studies of solution deposited cerium oxide thin films on textured Ni-alloy substrates for YBCO superconductor," *Mat. Research Bulletin* vol. 41, pp. 1063-1068,2006.
- [48] E. Stewart, M. S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy și M. Paranthaman, "Studies of solution deposited cerium oxide thin films on textured Ni-alloy substrates for YBCO superconductor," *Mat. Research Bulletin*, vol. 41, pp. 1063-1068,2006.
- [49] D. Q. Shi, X. B. Zhu, J. H. Kim și H. C. Lei, "Chemical solution deposition of LaMnO₃-based films for coated conductors," *J. of Phys.: Conference Series* vol. 97, p. 012054,2008.
- [50] A. Hassini, A. Pomar, C. Moreno, A. Ruyter, N. Roma, T. Puig și X. Obradors, *Physica C*, vol. 460, pp. 1357-1358, Sep 1,2007.
- [51] T. Aytug, M. Paranthaman, H. Y. Zhai, H. M. Christen, S. Sathyamurthy și D. K. Christen, " " *J. Mater. Res.*, vol. 17, p. 2193,2002.
- [52] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman și K. Salama, *Superconductivity Science and Technology* vol. 19, pp. R1-R21,2006.
- [53] S. Jin, T. H. Tiefel, M. Mc.Cormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh și L. H. Chen, "Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films," *Science*, vol. 264, p. 413-415,1994.
- [54] C. Zener, *Phys. Rev*, vol. 82, p. 403,1951.
- [55] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht și R. Ramesh, *Science*, vol. 264, p. 413,1994.
- [56] J.-H. Kim, "Micromachined Epitaxial Colossal Magnetoresistors for Uncooled Infrared Bolometer," Teza de doctorat, Stockholm, 2005.
- [57] Y.Wu, Y. Suzuki, U. Rudiger, J. Yu, A. D. Kent, T. K. Nath și C. B. Eom, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 2295,1999.
- [58] G. H. Jonker și J. H. V. Santen, *Physica*, vol. 16(3), p. 337,1950.
- [59] S. Qixiang, W. Guiying și P. Zhensheng, "Influence of the substitution of Sm, Gd, and Dy for La in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ on its magnetic and electric properties and strengthening effect on room-temperature CMR," *J. of Rare Earths.*, vol. 26, p. 821,2008.
- [60] A. M. Haghiri și J. P. Renard, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pp. R127-R150,2003.
- [61] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals II," *Physical Review*, vol. 82(3), p. 403,1951.

- [62] G.H.Aydogdu, Y. Kuru și H. U. Habermeier, "Novel electronic and magnetic properties of La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ films deposited on (111)SrTiO₃ substrates," *J. of Crystal Growth* vol. 310, pp. 4521-4524,2008.
- [63] D. R. Sahu, "The properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films prepared by dc magnetron sputtering using nanosized powder compacted target: effect of substrate temperature," *App. Surf. Science* vol. 255, pp. 1870-1873,2008.
- [64] A. Pomar, V. R. Vlad, A. Llordés, A. Palau, J. Gutiérrez, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors și A. Usoskin, "Enhanced Vortex Pinning in YBCO Coated Conductors With BZO Nanoparticles From Chemical Solution Deposition," *IEEE Trans. App. Super.*, vol. 19, pp. 3-8,2009.
- [65] S. K. Viswanathan, A. A. Gapud, M. Varela, J. T. Abiade, D. K. Christen, S. J. Pennycook și D. Kumar, "Enhancement of critical current density of YBa₂Cu₃O₇ – δ thin films by self-assembly of Y₂O₃ nanoparticulates," *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 6452-6455,2007.
- [66] T. A. Campbell, T. J. Haugan, I. Maartense, J. Murphy, L. Brunke și P. N. Barnes, "Flux pinning effects of Y₂O₃ nanoparticulate dispersions in multilayered YBCO thin films," *Phys. C* vol. 423, pp. 1-8,2005.
- [67] R. B. Mos, M. S. Gabor, M. Nasui, T. P. Jr., C. Badea, A. Rufoloni, L. Ciontea și T. Petrisor, "Synthesis of epitaxial BaZrO₃ thin films by chemical solution deposition," *Thin Solid Films* vol. 518, pp. 4714-4717,2010.
- [68] S. K. Viswanathan, A. A. Gapud, M. Varela, J. T. Abiade, D. K. Christen, S. J. Pennycook și D. Kumar, "Enhancement of critical current density of YBa₂Cu₃O₇ – δ thin films by self-assembly of Y₂O₃ nanoparticulates," *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 6452-6455,2007.
- [69] K. Matsumoto și P. Mele, "Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 23 014001 p. 12,2010.
- [70] S. Hirano, T. Hayashi și M. Miura, "Preparation of BYCO thin films with preferred orientation through an organometallic route," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73(4), p. 885,1990.
- [71] J. T. Dawley, P. G. Clem, M. P. Siegal, D. L. Overmyer și M. A. Rodriguez, "Thick sol-gel derived YBCO films," *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, vol. 11, p. 2873,2001.
- [72] Q. Y. Xie, Z.P.Wua, X.S.Wua și W. S. Tanb, "Sr content on the structure and magnetic properties of La_{1-x}Sr_xCoO₃," *J. of Alloys and Compounds* vol. 5, pp. 458-465,2008.
- [73] S. Hoffmanna și R. Waser, "Control of the morphology of CSD-prepared (Ba,Sr)TiO₃ thin films " *J. of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1339-1343 2009.
- [74] L. Jin, Z. Yu, C. Lia și Y. Lu, "Effect of La₂Zr₂O₇-buffered YSZ substrate on YBa₂Cu₃O_y thin films by chemical solution deposition " *Physica C: Superconductivity*, vol. 470, pp. 602-605,2010.

- [75] R. W. Schwartz, T. Schneller și R. Waser, "Chemical solution deposition of electronic oxide films," *C. R. Chimie* vol. 7, pp. 433-461, 2004.
- [76] C. J. Brinker și G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, 1990.
- [77] T. F. Stoica, M. Gartner, M. Losurdo, V. Teodorescu, M. Blanchin, T. Stoica și M. Zaharescu, "Spectroellipsometric study of the sol-gel nanocrystalline ITO multilayer films," *Thin Solid Films*, vol. 455-456, pp. 509-512, 2004.
- [78] D. Predoi, O. Crisan, A. Jitianu, M. C. Valsangiacom, M. Raileanu, M. Crisan și M. Zaharescu, "Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method," *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 6319-6323, 2007.
- [79] M. Toyoda și D. A. Payne, "Synthesis and characterization of an acetate-alkoxide precursor for sol-gel derived Bi₄Ti₃O₁₂" *Mat. Letters*, vol. 18, pp. 84-88 1993.
- [80] R. C. Mehrotra, "Synthesis and reactions of metal alkoxides" *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 1-15, 1988.
- [81] M. H. Frey și D. A. Payne, "Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels," *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 170, 1995.
- [82] L. Gao, J. Zhai și X. Yao, "Low dielectric loss and enhanced tunability of Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃-based thin film by sol-gel method," *Ceramics International* vol. 34, pp. 1023-1026, 2008.
- [83] S. Grigoryan, A. Manukyan, A. Hayrapetyan, A. Arzumanyan, A. Kuzanyan, Y. Kafadaryan și E. Vardanyan, "A new way of preparing the Y-Ba-Cu-O high-temperature superconductor using the sol-gel method," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 1202-1206, 2003.
- [84] I. H. Mutlu, H. Acun, E. Celik și H. Turkmen, "Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting solutions and films from alkoxide-based precursors using sol-gel method and investigation of their chemical reaction mechanisms" *Phys. C* vol. 98-106, pp. 98-106, 2007.
- [85] M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguilo și F. Diaz, "Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb)," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 42, pp. 79-88, 2007.
- [86] Z. Aslanoglu, Y. Akin, M.I. El-Kawni, W. M. Sigmund și Y. S. Hasçiçek, "YBCO Thick Film by Acetate and Nitrate Based Sol-Gel Precursor," *Eng. Mat.*, vol. 613, pp. 264-268, 2004.
- [87] W. Cui, P. Mikheenko, L. M. Yu, T. W. Button, J. S. Abell și A. Crisan, "YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Films by Citrate-Based Non-fluorine Precursor," *J. Supercond. Nov. Magn.*, pp. DOI 10.1007/s10948-009-0504-7, 2009.
- [88] Y. R. Patta, D. E. Wesolowski și M. J. Cima, "Aqueous polymer-nitrate solution deposition of YBCO films," *Phys. C* 469 vol. 469, pp. 129-134, 2009.

- [89] K. Jiang, X. Tang și S. Gong, "Preparation and Properties of (La, Sr) MnO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method," *Key Eng. Mat.*, vol. 336-338, pp. 220-223,2007.
- [90] K. Jiang, X. Tang și S. Gong, "Preparation and Properties of (La, Sr) MnO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method," *K. Eng. Mat. Vols.* , vol. 336-338, pp. 220-223,2007.
- [91] E. M. Dedlovskaya, N. P. Kuzmina, A. B. Antipov, A. N. Grigorev și L. I. Martynenko, "Synthesis of Ultrafine-Particle La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ via Chelate Homogenization and Microwave Processing," *Inorg. Mat.*, vol. 38, pp. 1277-1283,2002.
- [92] S. G. Lee și T. S. Han, "High-Tc YBa₂Cu₃O₇ Thin Films Fabricated from a Stable Acetate Solution Precursor," *J. of the Korean Phys. Society*, vol. 31, pp. 406-409,1997.
- [93] P. Y. Chu, I. Campion și R. C. Buchanan, "Processing effects on high Tc properties of YBCO films from carboxylate solution precursors," *J. Mater. Res.*, vol. 8, pp. 261-267,1993.
- [94] A. Warner, "Metal Beta—Ketoenolate Stereochemistry," *J. Chem. Soc.*, vol. 34, p. 2584,1901.
- [95] C. Jiménez, T. Caroff, L. Rapenne, S. Morlens, E. Santos, P. Odier și F. Weiss, "Effect of the annealing process on the microstructure of La₂Zr₂O₇ thin layers epitaxially grown on LaAlO₃ by metalorganic decomposition," *J. of Crystal Growth* vol. 311, pp. 3204-3210,2009.
- [96] J. T. Dawley, P. G. Clem, T. J. Boyle, L. M. Ottley, D. L. Overmyer și M. P. Siegal, "Thick Sol-gel Derived YBa₂Cu₃O_{7-x} Films," *Phys. C: Supercond.*, vol. 402, pp. 143-151 2004.
- [97] J. R. Binder, H. Wedemeyer și H. Reuter, "The Thermal Decomposition of an Organometallic Precursor for the Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-x}," *Adv. Mater.* , vol. 9,1997.
- [98] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gazquez, J. C. Gonzalez și J. Bock, "Progress towards all-chemical superconducting YBa₂Cu₃O₇-coated conductors," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 19, pp. S13-S26,2006.
- [99] J. H. Su, P. P. Joshi, V. Chintamaneni și S. M. Mukhopadhyay, "The influence of the heating rate on YBCO films prepared by the trifluoroacetate metal-organic deposition process," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 18, pp. 1496-1501,2005.
- [100] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman și B. W. Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, p. 2077,1988.
- [101] M. Konishi, J. G. Wen, Y. Matsunaga, Y. Enomoto, S. Koyama și Y. Shiohara, "Homoepitaxial growth of a-axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on single crystals," *J. of Crystal Growth* vol. 179, pp. 451-458,1997.
- [102] M. Mosiadz, K. L. Juda, S. C. Hopkins, J. Soloducho și B. A. Glowacki, "An in-depth in situ IR study of the thermal decomposition of barium trifluoroacetate hydrate," *Thermochimica Acta* doi:10.1016/j.tca.2010.11.004,2010.

- [103] P. C. McIntyre și M. J. Cima, "Metalorganic deposition of high-Jc Ba₂YCu₃O_{7-x} thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, p. 4183,1990.
- [104] J. A. Smith, M. J. Cima și N. Sonnenberg, "High critical current density thickMOD-derive YBCO films," *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , vol. 9, p. 1531,1999.
- [105] J. W. Nicholson, "The Conversion of Carboxylic Acids to Ketones: A Repeated Discovery," *J. Chem. Educ.* , vol. 81 (9), p. 1362, 2004.
- [106] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian și M. Paranthaman, "Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on Biaxially Textured Nickel (001): An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density," *Science*, vol. 274(5288), pp. 755-757,1996.
- [107] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno și O. Kohno, "Biaxially Aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin-Film Tapes," *Physica C: Superconductivity*, vol. 185, pp. 1959-1960,1991.
- [108] X. D. Wu, S.R. Foltyn, P. Arendt, J. Townsend, C. Adams, I.H. Campbell, P. Tiwari, Y. Coulter, și a. D. E. Peterson, "High-Current Yba₂cu₃o₇-Delta Thick-Films on Flexible Nickel Substrates with Textured Buffer Layers " *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65(15), pp. 1961-1963,1994.
- [109] A. Goyal, F. A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. P. Norton, C. Park, D. F. Lee, D. M. Kroeger, D. K. Christen, J. D. Budai și P. M. Martin, "High critical current density YBa₂Cu₃O_x tapes using the RABiTs approach " *Journal of Superconductivity*, vol. 11(5), pp. 481-487,1998.
- [110] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budan, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger și D. K. Christen, "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals," *Appl. Phys. Letters.*, vol. 69(12), pp. 1795-1797,1996.
- [111] A. Goyal, D. P. Norton, D. K. Christen, E. D. Specht, M. Paranthaman, D. M. Kroeger și J. D. Budai, "Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially- textured substrates (RABiTS):," *Appl. Supercond.*. vol. 4(10-11), pp. 403-427,1996.
- [112] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield și V. K. Sikka, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 1795,1996.
- [113] A. Cavallaro, "Optimization of CSD buffer layer for YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors development," Barcelona- teza de doctorat, 2005.
- [114] V. Perebeinos, S. W. Chan și F. Yhang, "Madelung model" Prediction for dependence of lattice parameter on nanocrystalin size," *Solide State Communications*, vol. 123 pp. 295 - 297,2002.
- [115] A. Mihi, M. Ocamtlide și H. Míguez, "Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media," *Adv. Mat.*, vol. 18, p. 2244,2006.

Capitolul 2

Tehnici de investigare pentru obținerea și caracterizare filmelor subțiri

2.1 Introducere

În cadrul acestui capitol se prezintă tehnicile experimentale și aparatura utilizate în cadrul tezei de doctorat.

Analiza filmelor subțiri, a soluției și a pulberii precursoare prezintă o importanță deosebită pentru elucidarea mecanismelor de formare a filmelor și de conversie a soluției precursoare în film. Corelarea proprietăților structurale și morfologice cu proprietățile electrice și magnetice constituie metoda de studiu utilizată pe parcursul tezei.

Metodele utilizate pentru caracterizarea precursorilor și a soluției precursoare în prezenta lucrare sunt: studiile reologice (vâscozitate, tensiune superficială, unghi de contact), măsuratori de relaxometrie (RMN), spectroscopia în infraroșu (FT-IR), analizele termogravimetrice și termodiferențiale (TG-DTA), spectrometria de masă (MS), difracția de raze X (XRD).

Caracterizare filmelor subțiri oxidice cu structură de tip perovskit presupune trei etape:

Prima etapă - determinarea planelor cristalografice prezente în filmele subțiri prin difracției de raze X, precum și gradul de orientare a filmelor epitaxiale.

A doua etapă - investigarea morfologiei analizate prin microscopie de forță atomică (AFM), microscopie cu baleiaj a electronilor (SEM) și microscopie prin transmisie de electroni (TEM).

A treia etapă – investigarea proprietăților electrice R vs. T metoda celor patru contacte și măsurători magnetice folosind magnetometrul SQUID și susceptibilitate magnetică.

2.2 Caracterizarea pulberii și a soluției precursorare

Pentru prepararea soluției precursorare de depunere s-au folosit metode chimice clasice de preparare. Obținerea unei soluții precursorare cu o vâscozitate optimă pentru depunere s-a realizat prin distilare în vid folosind un rotoevaporator *Büchi*. Rotoevaporatorul fiind un aparat utilizat pentru distilare/refluxare și care permite concentrarea soluțiilor și eliminarea solvenților organici volatili. Acesta permite selectarea solventului și programarea temperaturii băii și a presiunii la care acesta se elimină prin distilare.

2.2.1 Caracterizarea soluției precursorare

Pentru a determina stabilitatea soluției precursorare și a asigura reproductibilitatea parametrilor cheie în vederea transpunerii la scară pilot, aceasta a fost caracterizată prin mai multe metode de investigare.

Vâscozitatea este proprietatea fluidelor de a se opune deformațiilor relative care se manifestă între straturile adiacente de fluid aflate în mișcare relativă, fără ca deformațiile să fie însoțite de variații ale volumului. Vâscozitatea este influențată de concentrația soluției precursorare și de conținutul de solvent (agent de chelatizare) [1].

Vâscozitatea s-a determinat la temperatura camerei cu un vâscozimetru *Haake RheoStress 600*. Volumul minim necesar de soluție pentru o măsurătoare a vâscozității este de 1 ml.

Unghiul de udare este unghiul sub care interfața unui lichid întâlnește o suprafață plană. Proprietățile suprafeței unui material sunt în mare măsură legate de speciile chimice care sunt prezente la suprafață. O proprietate importantă pentru realizarea unui film pe un substrat este comportarea la udare (umectare) a substratului dată de felul în care soluția precursorare interacționează cu suprafața substratului folosit la depunere (SrTiO_3 , LaAlO_3 , etc.). Această proprietate este legată de grupările terminale ale moleculelor de la interfață, care pot fi hidrofile sau hidrofobe. Una dintre metodele prin care se cuantifică comportarea la udare a unei suprafețe este măsurarea unghiului de contact.

Unghiul de contact θ format la interfața substrat-soluție de depunere, este datorat unui echilibru de forțe la limita celor trei faze, echilibru descris de ecuația Young-Duprée [2]:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.1)$$

Unde:

- γ_{LG} este tensiunea superficială a lichidului în echilibru cu vaporii saturați;
- γ_{SG} este tensiunea superficială a solidului în echilibru cu vaporii saturați ai lichidului;
- γ_{SL} este tensiunea la interfață dintre solid și lichid.

Măsurarea unghiului de contact s-a realizat static. O picătură din soluția precursoră este depusă pe suprafața substratului monocristalin, iar o cameră video permite achiziția unei imagini. Unghiul θ dintre suprafață și picătura lichidului s-a determinat folosind un software dedicat.

O altă metodă accesibilă de determinare a unghiului de contact constă în fotografierea cu un aparat foto digital a picăturii depuse pe suprafața substratului monocristalin și prelucrarea imaginii digitale în soft-ul CorelDraw. Volumul de soluție folosit pentru cele două metode este de 5 μ l. Metodele utilizate determină unghiul θ cu o precizie satisfăcătoare.

Unghiul de contact poate fi calculat cunoscând înălțimea h și diametrul l la contactul picăturii cu substratul:

$$\theta = 2\alpha = 2\arctg \frac{2h}{l} \quad (2.2)$$

După valorile lui θ comportarea la udare a substratului pentru soluțiile de depunere investigate poate fi interpretată astfel:

- $\theta < 90^\circ$ - grad bun de udare;
- $\theta > 90^\circ$ - udarea este incompletă;
- $\theta > 180^\circ$ - udarea este nulă.

Tensiunea superficială constituie alături de vâscozitate și unghiul de contact, o proprietate importantă a lichidelor. La contactul lichid – gaz forțele intermoleculare în interiorul fazei lichide sunt mai mari decât cele din faza gazoasă, ceea ce face ca forța rezultantă să fie îndreptată spre interiorul lichidului. Având întotdeauna tendința de a micșorara suprafața liberă a lichidului, această forță, raportată la lungime, poartă denumirea de *tensiune superficială*. Valoarea tensiunii superficiale este dată de raportul dintre energia (dE) necesară formării unei suprafețe libere noi de lichid și aria (dA) suprafeței nou create:

$$\sigma = dE/dA \quad (2.3)$$

Unitățile de măsură pentru tensiunea superficială sunt mN/m (dyn/cm). Tensiunea superficială este denumită și tensiune specifică de suprafață deoarece valoarea ei corespunde lucrului mecanic necesar pentru a genera o suprafață nouă de un centimetru pătrat.

Analiza FT-IR (spectroscopia IR) este o metodă larg răspândită de studiu a moleculelor și este cea mai potrivită metodă de identificare a prezenței grupărilor funcționale din structura moleculelor compușilor organici studiați.

La iradierea cu radiații din IR o moleculă absoarbe numai anumite cuante situate la anumite lungimi de undă și, ca urmare a absorbției de energie, are loc o creștere a nivelului energetic vibrațional al legăturilor moleculei respective dând naștere unor maxime de absorbție. Aceste maxime se manifestă în spectrul de benzi. Maximele spectrale sunt asociate vibrației unei anumite legături din molecula probei studiate, fiind caracteristice doar anumitor grupări (C=O, C-O-C, CH₂-, CH₃-) nu și moleculelor, așa cum se întâmplă în domeniul vizibil și ultraviolet.

Moleculele care conțin o anumită grupare prezintă, pe lângă benzile caracteristice întregii molecule, și unele benzi caracteristice diferitelor părți ale moleculei. Benzile asociate grupărilor apar indiferent cât de complicată este molecula respectivă deoarece sunt date de forțele de legătură dintre atomii grupării respective. În funcție de fragmentul moleculei, frecvențele caracteristice vibrațiilor pot fi deplasate mai mult sau mai puțin fața de poziția caracteristică [3].

O legătură dintr-o moleculă poate avea două tipuri de vibrații [4]:

- *vibrații de întindere*, ν , numite și vibrații de valență, întrucât au loc de-a lungul legăturii; în figura 2.1 se prezintă aceste moduri de vibrație pentru gruparea carboxil.

- *vibrații de deformare*, δ , prin care se deformează unghiul valențelor.

Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu s-au obținut cu ajutorul unui spectrometru IR cu transformată *Fourier-FTIR-Bruker* cu 30 de scanări și rezoluția 2, în domeniul de frecvențe 500 – 4000 cm⁻¹, atât pe soluții, cât și pe pulberi. Pe ordonata spectrului IR este notată de obicei transmisia procentuală (T%), care reprezintă raportul dintre intensitatea finală a fascicolului și cea inițială.

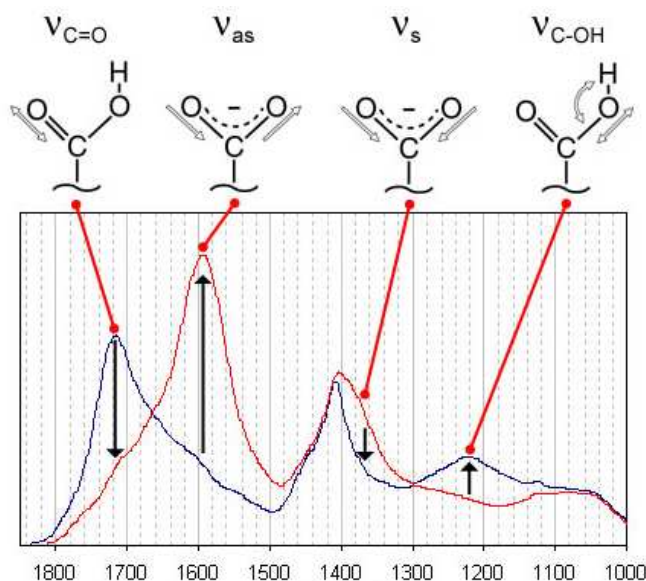


Figura 2.1 Modurile de vibrație ale grupării COO^- (simetrice și asimetrice)

Spectrele IR pot fi înregistrate și pe lichide, folosindu-se cuve speciale. Solventul utilizat la prepararea soluției poate avea o influență mare asupra spectrului, datorită faptului că moleculele sunt mult mai apropiate între ele la lichide decât la gaze și are loc o absorbție mult mai intensă. De asemenea, spectrele IR pot fi obținute atât pe pulberi, care în prealabil trebuie preparate prin pastilare în amestec cu bromura de potasiu, cât și pe filme subțiri depuse pe suporturi adecvate (transparente în IR).

O atribuire adecvată a benzilor de vibrație ale diferitelor grupări atomice din molecule permite stabilirea cu o aproximație mare a structurii moleculare, lucru foarte util atunci când se operează cu substanțe noi.

Măsurarea îmbătrânirii soluției în timp prin analiza RMN - îmbătrânirea soluțiilor este datorată dinamicii centrilor paramagnetici de ordin nanometric, ceea ce conduce la precipitări și cristalizări în soluția precursoră.

În cadrul tezei s-a studiat relația dintre îmbătrânirea soluțiilor precursoră și timpul de relaxare transversală (T_2) măsurat printr-o măsurătoare de Rezonanța Magnetică Nucleară (RMN) în câmpuri joase. Acest tip de măsurătoare se bazează pe efectul produs de centrii de relaxare asupra timpului de relaxare a probei.

Măsurătoarea s-a realizat cu spectrometrul *Bruker Minispec MQ20* ce operează la o frecvență de rezonanță protonică de 20 MHz. Datele au fost înregistrate la temperatura de 20 °C utilizând tehnica standard Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) [5].

În acest experiment s-a avut în vedere apariția efectelor de difuzie ce sunt înregistrate pe parcursul măsurătorilor, care pot avea influență asupra interpretării rezultatelor.

Măsurarea lor în câmpuri joase, fără o rezoluție spectrală demonstrează utilitatea acestei tehnici în monitorizarea procesului de îmbătrânire a probelor.

2.2.2 Caracterizarea pulberii precursorare

Analizele termice TG-DTA/DSC

Analizele termice reprezintă o sumă de metode de investigare prin care proprietățile fizice sau chimice ale unei substanțe sau a unui amestec de substanțe sunt măsurate în funcție de temperatură și timp.

Analiză termogravimetrică (TG), analiză termică diferențială (DTA) și analiza calorimetrică diferențială (DSC) urmăresc evoluția termică odată cu creșterea temperaturii. Aceste analize ne oferă informații despre variațiile de masă, efecte termice, schimbul de căldură în timpul reacțiilor și intervalul de temperatură în care au loc.

În efectuarea unei analize termice, cele două metode principale (TG-DTA sau TG-DSC) sunt complementare, în sensul că datele furnizate de una dintre ele necesită uneori, pentru o interpretare corectă, cunoașterea și a celeilalte curbe. Un asemenea aparat este derivatograficul prezentat schematic în figura 2.2.

Analiza termogravimetrică (TG) reprezintă în esență măsurarea masei probei în cursul unui tratament termic. Astfel, prin încălzirea (sau răcirea) cu viteză constantă a unei combinații sau a unui material, acesta poate suferi o serie de transformări atât fizice, cât și chimice care pot fi puse în evidență prin măsurarea simultană a masei probei și a temperaturii acesteia.

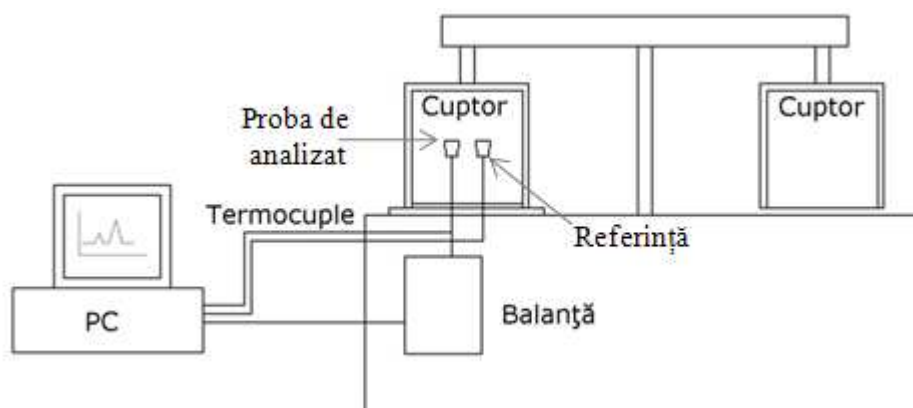


Figura 2.2 Derivatograf - schema de principiu

Analiza termică diferențială (DTA) se bazează pe măsurarea diferenței de temperatură dintre probă și o substanță de referință (ex. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), o dată cu încălzirea întregului sistem. Astfel, proba și materialul de referință se află ambele în aceleași condiții de temperatură, fie în încălzire, fie în răcire sau păstrate la o valoare constantă a temperaturii în timp. La o anumită temperatură doar proba suferă o transformare – care are ca efect, în funcție de natura acesteia, absorbția sau cedarea de căldură. Curba ΔT în funcție de temperatură constituie curba termodiferențială sau DTA. Se pot pune în evidență fenomene exoterme sau endoterme, rezultând o curbă caracteristică pentru un anumit material.

Calorimetria diferențială (DSC) măsoară independent debitele de flux termic ale probei și ale etalonului, care se află la aceeași temperatură. Se determină apoi diferența dintre cele două fluxuri termice și se reprezintă grafic diferența dintre fluxurile termice în funcție de temperatură.

Printre factorii instrumentali mai importanți ce pot influența analizele TG-DTA/DSC sunt: viteza de încălzire a cuptorului, atmosfera în timpul încălzirii probei, sensibilitatea instrumentelor de măsură, natura și geometria creuzetului.

Spectrometria de masă se realizează cu ajutorul spectrometrelor de masă care sunt aparate care înregistrează un curent ionic în funcție de masă ionilor și de abundența lor relativă sub forma unui spectru. Schema de principiu a unui spectrometru de masă este prezentată în figura 2.3.

Spectrul de masă este reprezentarea bidimensională a abundențelor individuale ale fragmentelor moleculare ionice generate în procesul de ionizare în funcție de raportul masă/sarcină corespunzător (m/z). Fragmentele ionice sunt produse în etapa de ionizare a unei probe ce poate reprezenta un compus pur sau un amestec de componenți individuali.

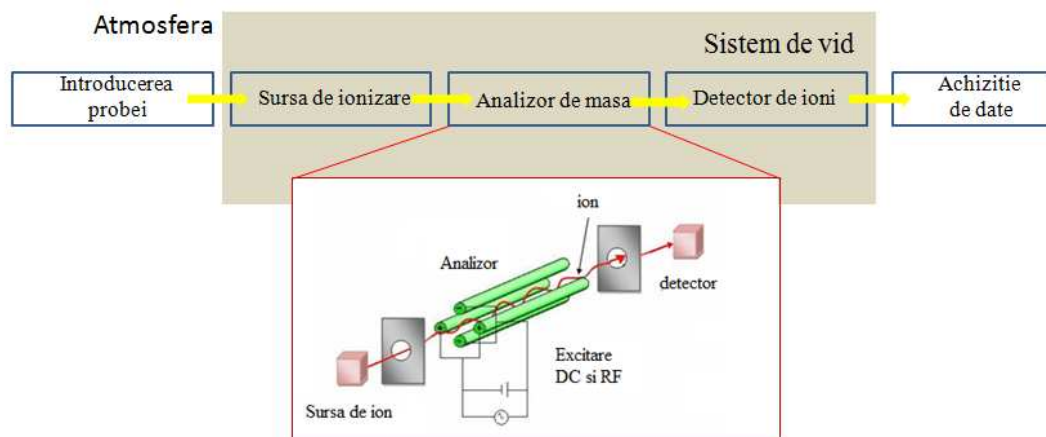


Figura 2.3 Schema de principiu a unui spectrometru de masă

Înălțimea semnalelor este proporțională cu numărul de ioni, deci cu concentrația componentelor probei, iar ordonarea pe orizontală se face în funcție de masa atomică, respectiv moleculară raportată la sarcina ionului (m/z).

Pentru analizarea produșilor gazoși rezultați în urma tratamentului termic, derivatograful a fost cuplat cu un spectrometru de masă de tip quadrupolar *QMS 200 RGA – Stanford Reserch System*. Cuplarea s-a realizat prin intermediul unui capilar din oțel inoxidabil, având lungimea de 120 cm și diametrul interior $\phi = 0,075$ mm. Capilarul este încălzit la temperatura de aproximativ 100 °C pentru a preveni condensarea vaporilor de apă sau a altor produși gazoși. Spectrul de masă poate fi utilizat la identificarea unui compus. Identificarea presupune de regulă compararea unui spectru de masă experimental cu spectre MS dintr-o librărie spectrală, stocată în memoria sistemului de procesare a datelor cu care este dotat spectrometrul de masă sau din baza de date [6].

2.3 Caracterizarea structurală

Difracția de raze X (XRD), dar mai ales difracția de raze X de înaltă rezoluție (HR-XRD) este o tehnică esențială în vederea caracterizării structurale a filmelor subțiri. Din analizele de difracție se pot calcula parametrii de rețea ai filmelor (θ - 2θ), gradul de texturare a filmelor în plan (φ - scans) și în afara planului (ω - scans, sau Rocking Curves). Caracterizarea structurală s-a realizat cu difractometrul de raze X *Bruker AXS Discover 8*.

Unghiul sub care este difractată o undă de un cristal depinde în esență de structura cristalină a materialului și de lungimea de undă a radiației, λ .

Se consideră o serie de plane paralele, echidistante cu distanța d , (Fig. 2.4), asupra cărora cad o serie de raze incidente. Fasciculele difractate se obțin numai dacă reflexiile pe planele paralele de atomi interferă în mod constructiv. Interferența constructivă a radiației reflectate pe planele succesive se obține atunci când diferența de drum este un număr întreg n de lungimi de undă λ . Condiția de difracție pentru determinarea lui d este expresia cunoscută ca *legea lui Bragg*) [7].

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.4)$$

Unde: λ - lungimea de undă a radiației X,
 n - ordinul difracției,
 θ - unghiul de difracție.

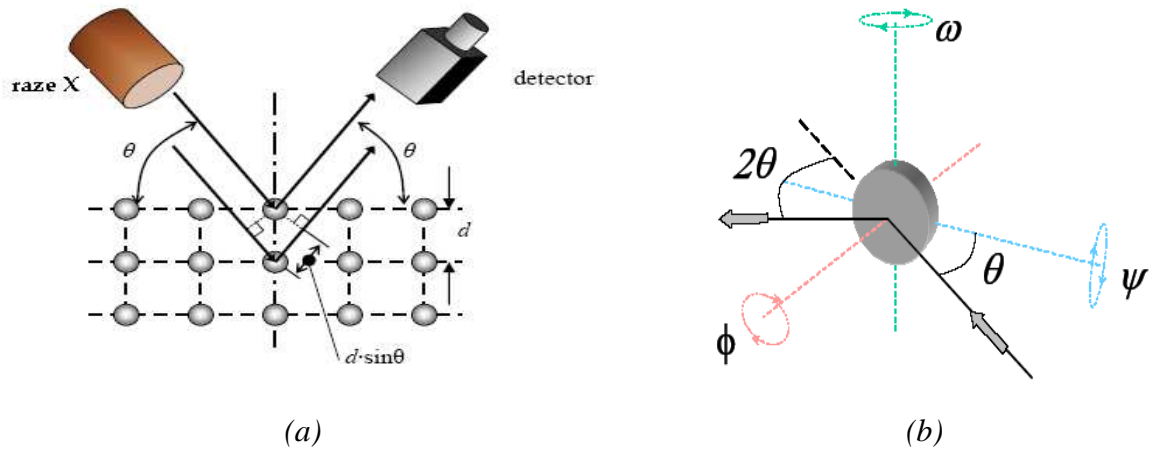


Figura 2.4 (a)Principiul de difracție de raze X; (b)unghiurile de difracție pentru un monocristal (modificată după [8])

Calitatea epitaxiei filmului, reflectată în distribuția cristalitelor în afara planului, se evaluează prin intermediul măsurătorilor de tip ω -scan sau Rocking Curve. Acestea se realizează păstrând unghiul 2θ al unei reflexii de tip $(00l)$ constant, pentru a pastra condiția de difracție și baleind unghiul ω (Fig. 2.4b). Se obține astfel o curba a distribuției unghiulară a cristalitelor filmului în afara planului.

Considerând această funcție de distribuție gaussiană, lățimea curbei la semiînălțime (FWHM – Full Width at Half Maximum) are semnificația de deviație standard (eroare standard) a distribuției (Fig. 2.5).

Pentru studiul cu raze X al materialelor se folosește numai o gamă redusă de lungimi de undă, și anume linia K_{α} , de cele mai multe ori linia K_{β} fiind filtrată cu ajutorul unui film absorbant. Cel mai folosit metal este cuprul, deoarece el are o conductivitate termică mare și produce linii K_{α} și K_{β} puternice. Lungimea de undă corespunzătoare liniei K_{α} a cuprului este $\lambda = 0.1541$ nm.

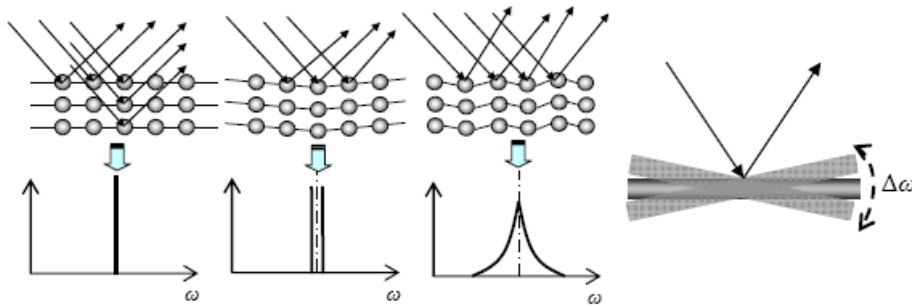


Figura 2.5 Rocking Curves - schema de principiu

2.4. Caracterizarea morfologică

Cele mai folosite tehnici pentru investigarea morfologică, cu o rezoluție foarte bună, a suprafețelor sunt: microscopia de forță atomică (AFM - Atomic Force Microscopy), microscopia electronică cu baleiaj (SEM - Scanning Electron Microscopy), și microscopia electronică de transmisie (TEM -Transmission Electron Microscopy).

SEM și AFM au rezoluții laterale similare, există însă situații în care una dintre aceste tehnici poate oferi o reprezentare mai detaliată a suprafeței probei. Această diferențiere este dată de felul în care cele două tehnici analizează modificările verticale în topografia probei.

2.4.1 Microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscope, AFM) este folosită pentru caracterizarea suprafețelor filmelor din punctul de vedere al morfologiei acestora. În principiu, așa cum se poate observa în figura 2.6, microscopul este format dintr-un cantilever de care este atașat un vârf. Pe cantilever se trimite o rază laser, care suferă o reflexie pe acesta, pentru ca mai apoi ea să fie preluată de un sistem de fotodiode.

Vârful fixat pe cantilever interacționează cu atomii de pe suprafața filmului, interacțiune de tip Van der Waals [9], astfel încât cantilever-ul se va deplasa față de poziția lui de echilibru. Trebuie amintit faptul ca dimensiunile vârfului sunt de ordinul a câțiva nanometri.

În microscopia de forță atomică există trei moduri de operare [10] :

- modul contact continuu - vârful și proba rămân în contact strâns pe toată durata scanării;
- modul contact intermitent – cantileverul oscilează la frecvența sa de rezonanță (mărime de ordinul sutelor de KHz) și este poziționat deasupra suprafeței, astfel încât va intra în contact cu aceasta doar o mică fracție de timp din perioada de oscilație;
- modul non-contact - cantileverul trebuie baleiat deasupra suprafeței probei, la o distanță la care este în regim de respingere.

Din imaginile AFM obținute s-a calculat rugozitatea suprafețelor și s-au efectuat estimări asupra dimensiunilor cristalitelor și a ariei porilor de pe suprafața filmelor depuse.

Analizele de microscopie de forță atomică au fost efectuate în aer, la temperatura camerei cu ajutorul unui instrument de tip Veeco Dimension 3100, iar cantileverele utilizate au fost de tip NSG10-Au, cu raza vârfului de 10 nm.

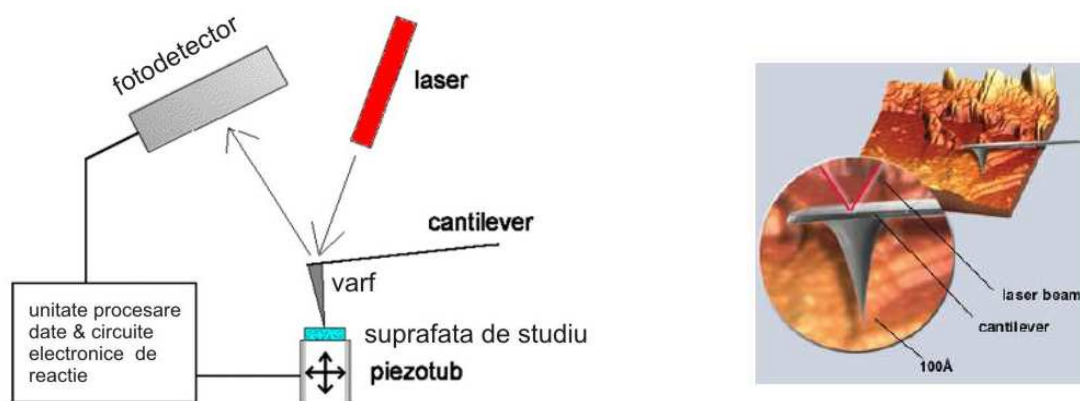


Figura 2.6 (a) Principiul de funcționare a microscopului de forță atomică;
(b) Elementele principale ale unui AFM

2.4.2 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Microscopia electronică de baleiaj - SEM (Scanning Electron Microscopy) prezintă interes în studiul morfologiei filmelor furnizând informații asupra formei, mărimii și distribuției după mărime a cristalitelor, compactității stratului depus și a grosimii filmului în secțiune.

Principiul de bază al funcționării SEM-ului este acela al aplicării unei tensiuni între o proba conductivă și un filament, ceea ce duce la o emisie de electroni de la filament la proba de analizat. Măsurătorile se fac într-o incintă vidată de la 10^{-4} Torr până la 10^{-10} Torr. Electronii sunt orientați până la probă cu ajutorul unor lentile magnetice. Rezoluția imaginilor obținute depinde de curentul fascicolului de electroni și de dimensiunea finală a spotului de electroni ce poate fi ajustat cu una sau mai multe lentile condensoare [11].

Fascicolul de electroni interacționează cu proba de la câțiva nanometri până la câțiva micrometri, în funcție de parametrii fascicolului și de tipul de proba.

Semnalul dat de electronii secundari este cel mai folosit în investigații de morfologie. Electronii secundari sunt produși în urma interacțiunii dintre fascicolul de electroni și electronii slab legați în banda de conducție a materialului studiat. O parte din energia fascicolului este transferată electronilor din banda de conducție, oferindu-le îndeajuns de multă energie pentru a ieși la suprafața materialului sub formă de electroni secundari.

Electronii secundari au energii joase ($<50\text{eV}$), astfel, doar cei formați la o adâncime foarte mică, câțiva nanometri, vor avea suficientă energie pentru a ajunge la suprafața și apoi la detector. Electronii cu energii mari care sunt retroîmprăștiați (backscattered electrons) pot

forma, de asemenea, electroni secundari. Imaginea SEM obținută este rezultatul intensității emisiei electronilor secundari din proba.

Studii posibile (dimensiunea maximă a probelor: 50x50 mm sau diametru de 50 mm):

- imagini de morfologie a suprafețelor (imagini de electroni secundari);
- imagini de topografie a suprafețelor (imagini de electroni retroimprastiați);
- imagini de contrast compozițional (imagini de electroni retroimprastiați);
- analiza compozițională calitativă și cantitativă cu razele X (pe o direcție sau pe o arie);
- distribuția elementelor pe suprafața probelor.

2.4.3 Microscopia electronică de transmisie (TEM)

Microscopia electronică de transmisie (TEM) se bazează pe efectul caracteristicilor structurale ale materialului de analizat asupra trecerii unui fascicul accelerat de electroni printr-un eșantion foarte subțire. Microscopia electronică de transmisie caracterizează proba în două moduri: imaginea directă și difracția electronilor transmiși.

Pentru a fi examinată prin TEM, o probă trebuie să fie *transparentă* pentru electroni. În cazul probelor metalice această transparență se atinge dacă proba nu depășește 1000 Å, deoarece electronii interacționează puternic cu materia și sunt complet absorbiți de particulele mai mari. Electronii sunt puternic împrăștiați de corpurile solide; deci, pentru ca electronii să poată traversa proba este necesar ca aceasta să fie de o grosime suficient de mică, iar electronii să aibă energie suficient de mare [12].

Principalele părți componente ale microscopului electronic de transmisie sunt: sistemul de iluminare, sistemul de proiecție, sistemul de înregistrare, sistemul de înaltă tensiune și sistemul de vid. Partea principală a microscopului electronic de transmisie o constituie coloana vidată care conține tunul electronic și ansamblul de lentile electromagnetice. După ieșirea din tun, electronii sunt focalizați pe proba prin intermediul a două lentile condensoare. În timp ce prima lentilă condensoare formează o imagine de spot cu un diametru de circa 1 μm, a doua lentilă condensor o mărește de două ori. Deci, spotul final al fasciculului observat pe ecran este de circa 2 μm, dar pata luminoasă a fasciculului va ocupa întreg ecranul la mărimi mari [13].

Bazele fizice ale microscopiei electronice prin transmisie sunt determinate pe de o parte de interacțiunea câmpurilor electromagnetice produse în lentile cu electronii, care influențează parametrii electro-optici ai instrumentului, și pe de altă parte de interacțiunea electronilor cu

proba de investigat. Ultimul factor joacă rolul hotărâtor în formarea imaginii în microscopia electronică.

În microscopia electronică de transmisie există trei mecanisme de contrast:

- contrast obținut prin împrăștierea electronilor - specific probelor amorfe
- contrast prin difracția electronilor - specific probelor cristaline;
- contrast de fază - interferența dintre două sau mai multe unde electromagnetice.

2.5 Caracterizarea electrică și magnetică

2.5.1 Caracterizarea electrică

Măsurarea rezistenței filmelor s-a realizat prin metoda celor patru contacte (puncte) Van der Pauw [14-15]. Măsurarea rezistenței s-a realizat în intervalul de temperatură 77 K -300 K. Metoda Van der Pauw constă în aplicarea unui curent și măsurarea unei tensiuni folosind patru contacte aplicate pe filmul epitaxial [16]. Prin două contacte este injectat curentul de măsurat și prin alte două contacte se măsoară căderea de tensiune. Schema metodei este prezentată în figura 2.8. Pentru aceasta se injectează curentul I într-un anumit sens și se citește tensiunea, notată cu U^+ . Se schimbă sensul curentului, păstrând valoarea lui neschimbată, și se citește o nouă tensiune U^- . Rezistența probei va fi dată de formula:

$$R = (U^+ - U^-) / 2I \quad (2.5)$$

Datorită faptului că tensiunile de contact nu își schimbă semnul la schimbarea sensului curentului prin probă, ele se vor reduce în momentul efectuării scăderii $U^+ - U^-$.

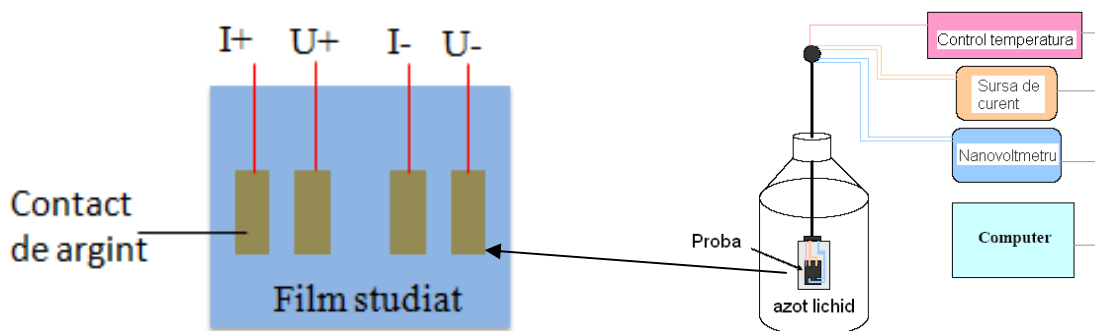


Figura 2.8 Schema de măsurare a rezistenței

2.5.2 Caracterizarea magnetică

Proprietățile materialelor supraconductoare în câmpuri magnetice variabile depind în general și de frecvența lor. Prin aplicarea simultană a unui câmp magnetic constant și a unui câmp alternativ rezultă o scădere mai pronunțată a temperaturii critice în cazul unor câmpuri alternative de frecvență mai joasă.

Magnetometrul SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) - este unul dintre cele mai sensibile echipamente pentru măsurători magnetice. Proba se mișcă în interiorul unui sistem de bobine de detecție care sunt conectate prin fire supraconductoare la dispozitivul SQUID. Acest fapt permite cuplarea inductivă a curentului din bobinele de detecție cu dispozitivul SQUID care produce o tensiune de ieșire strict proporțională cu curentul care circulă prin bobina de intrare a SQUID. Dispozitivul SQUID reprezintă un convertor extrem de sensibil curent-tensiune [17].

În câmp magnetic constant se pot efectua următoarele tipuri de măsurători:

- variația momentului magnetic al probei în funcție de câmpul magnetic aplicat;
- comportarea magnetizării în funcție de temperatură în condițiile răcirii probei în absența câmpului magnetic (“*zero field cooling*”, *ZFC*) [18]. Această măsurătoare a fost aplicată pentru determinarea temperaturii critice și lărgimea la tranziție pentru filmele epitaxiale supraconductoare.

Densitatea de curent critic a filmelor supraconductoare a fost determinată din măsurătorile de magnetizare după aplicarea modelului lui Bean [19]. Pentru un film de YBCO cu o formă pătrată, valoarea densității de curent poate fi calculată cu relația:

$$J_c = \frac{3\Delta m}{a^3 \cdot t} \quad (2.6)$$

Unde: a- dimensiunea probei (5mm), t- grosimea filmului, Δm - magnetizarea histeretică saturată (atunci când câmpul magnetic penetrează total supraconductorul).

Susceptibilitatea magnetică, χ , reprezintă răspunsul materialului la acțiunea câmpului magnetic extern, definindu-se ca raportul dintre volumul magnetizării M_v (sub acțiunea câmpului magnetic de intensitate H) și intensitatea câmpului magnetic H [20]. Ecuația care stă la baza determinării susceptibilității este:

$$B = \mu_o(H + M_v) = \mu_o H(1 + \chi) \quad (2.7)$$

Unde: B - reprezintă densitatea de flux (Tesla);

H - câmpul magnetic aplicat ($A \cdot m^{-1}$);

M_v - volumul magnetizării ($A \cdot m^{-1}$).

Din ecuația 2.7 rezultă că susceptibilitatea se calculează folosind relația 2.8:

$$\chi = \frac{M_v}{H} \quad (2.8)$$

Măsurarea susceptibilității dinamice prin metode inductive a constituit una dintre cele mai eficiente metode, fără contact electric, de determinare a temperaturii de tranziție la starea supraconductoare. Parametrul folosit este raportul dintre câmpul aplicat (H_{ac}) și câmpul de penetrare (H_p), care, la fel ca în modelul lui Bean, este proporțional cu densitatea de curent critic $J_c(T)$.

Pornind de la modele teoretice care descriu magnetizarea histeretică observată în supraconductorii cu formă simplă (cum ar fi modelul lui Bean sau Kim-Anderson) au fost elaborate modele care să permită calculul părții reale (χ'), respectiv imaginare (χ''), a susceptibilității magnetice AC ca funcție de câmpul magnetic AC aplicat, pentru cazul particular al filmelor subțiri supraconductoare [21-22].

Relația dintre susceptibilitate χ și partea reală (χ'), respectiv imaginare (χ'') este dată de relația:

$$\chi_n = \chi'_n + i\chi''_n \quad (2.9)$$

Atât partea reală (χ'), cât și partea imaginară (χ'') a unui material supraconductor depinde de temperatura în apropierea temperaturii de tranziție. Astfel, partea reală și partea imaginară pot fi utilizate pentru măsurarea temperaturii de tranziției. Detecția componentei χ'' la frecvențe mari oferă o cale eficientă de caracterizare a intervalului de tranziție la faza supraconductoare, lărgimea peak-ului fiind corelată cu calitatea probei.

Bibliografie

- [1] J. C. Maxwell, "On the viscosity or internal friction of air and other gases," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 156, pp. 249-268, 1986.
- [2] C. O. Timmons și W. A. Zisman, "The relation of initial spreading pressure of polar compounds on water to interfacial tension, work of adhesion, and solubility " *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 28, pp. 106-117 1968.
- [3] J. P. Coates, "The Interpretation of Infrared Spectra: Published Reference Sources," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 31, pp. 179-192, 1996.
- [4] H. A. Szymanski și R. E. Erickson, *Infrared Band Handbook*, Plenum Press ed. New York,, 1970.
- [5] H. Patrick, A. Darquie, P. G. Carlier și C. A. Clark, "Feasibility study of non Carr Purcell Meiboom Gill single shot fast spin echo in spinal cord diffusion imaging," *Mag. Resonance Mat.*, vol. 14, pp. 243-247, 2002.
- [6] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
- [7] W. L. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal," *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 17, pp. 43-57, 1913.
- [8] A.Cavallaro, "Optimisation of CSD buffer layers for YBa₂Cu₃O₇ coated conductor development," Bellatera, Barcelona, 2005- teza de doctorat.
- [9] Y. E. Strausser și M. G. Heaton, "Scanning Probe Microscopy Technology and Recent Innovations," *Amer. Lab.*, vol. 4, pp. 254-260, 1991.
- [10] J. G. Franz, "Advances in atomic force microscopy," *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, p. 949, 2003.
- [11] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* vol. 1, 2003.
- [12] D. B. Williams și C. B. Carter, "Transmission electron microscopy: Basics," *Springer- Science* vol. 1, p. 193, 2009.
- [13] L. A. Bendersky și F. W. Gayle, *Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy* vol. 106: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 2001.
- [14] L. J. V. d. Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes," *Philips Res. Repts.*, vol. 13, pp. 1-9, 1958.
- [15] L. J. V. d. Pauw, "A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape," *Philips Tech. Rev.* , vol. 20, pp. 220-224, 1958.
- [16] G. A. Levin, "On the theory of measurement of anisotropic electrical resistivity by flux transformer method," *J. App. Phys.*, vol. 81(2), pp. 714-718, 1997.

- [17] H. Ding, Z. S. Jiang și L. J. Lu, "Development of high- T_c SQUID system for nondestructive evaluation, ," *J. Super.Nov. Mag.*, vol. 21, pp. 253-259, 2008.
- [18] M. R. Koblishka, T. H. Johansen și M. Murakami, "Field-cooled magnetization measurements of Nd-123 bulk superconductors," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 13, pp. 745-748, 2000.
- [19] C. P. Bean, *Reviews of Modern Physics*, vol. 36, p. 31, 1964.
- [20] M. Couach și A. F. Khoder, *Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems*. New York: R.A. Hein, T.L. Francavilla, 1992.
- [21] H. Salamati și P. Kameli, "AC susceptibility study of YBCO thin film and BSCCO bulk superconductors," *J. of Magnetism and Magnetic Mat.*, vol. 274, pp. 237-243, 2004.
- [22] D.-X. Chen, G. Via, C. Navau, N. Del-Valle, A. Sanchez, V. Rouco, A. Palau și T. Puig, "Perpendicular ac susceptibility and critical current density of distant superconducting twin films," *Supercond. Sci. Technol.* 24 (2011) vol. 24, p. 075004 (6 pag.), 2011.

Capitolul 3

Manganiți de lantan dopați cu stronțiu

$\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) cu rol de strat tampon

3.1 Introducere

Metodele chimice din soluție au evoluat spectaculos în ultimii ani pentru aplicații semnificative la depunerea de filme subțiri epitaxiale, în special pentru elaborarea materialelor ceramice funcționale avansate, cum sunt feroelectricii, supraconductorii și materialele cu aplicații în magnetoelectronică. Acest fapt se datorează versatilității compoziționale, a mării flexibilități a condițiilor de procesare, a posibilității de realizare a unui control precis al stoichiometriei în vederea obținerii unor compuși cu stoichiometrie complexă, precum și a relativei simplități, dar mai ales a costului scăzut [1].

Datorită acestor avantaje intrinseci, metodele chimice s-au utilizat și la obținerea materialelor oxidice care se folosesc ca și strat tampon în arhitecturile supraconductoare de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). O importanță deosebită în acest sens o prezintă structurile $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și $\text{Ga}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (piroclorice) [2-4], CeO_2 (fluorine) [5-6], SrTiO_3 , LSMO și BaZrO_3 (BZO) (perovskitice) [7-11]. Dintre acestea, LSMO este utilizat ca și unic strat tampon conductor în arhitecturile supraconductoare pe bază de $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$ (YBCO) [12-13].

Indiferent de metoda de fabricație, cablurile supraconductoare de temperatură înaltă de generația a doua constau dintr-un film epitaxial de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) depus pe un suport texturat cu structură cubică și unul sau mai multe straturi tampon (Fig.3.1).

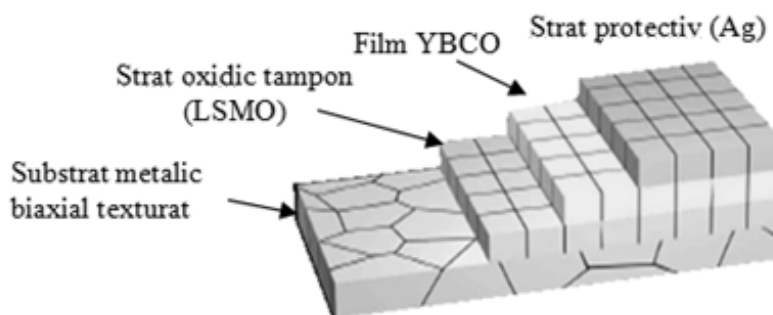


Figura 3.1 Structura unui cablu supraconductor de temperatură înaltă

Această arhitectură simplificată (Fig. 3.1) poate reduce costurile de fabricație prin utilizarea exclusivă a metodelor chimice de depunere. Datele din literatură prezintă o serie de studii referitoare la utilizarea manganiților de lantan dopat cu stronțiu ca și strat tampon conductor în arhitecturile supraconductive pe bază de YBCO [12, 14].

Studiile efectuate au căutat să explice în detaliu factorii care influențează caracteristicile și proprietățile LSMO depus sub formă de film subțire, aspecte particulare ne propunem să discutăm și noi în acest capitol. Pentru înțelegerea aspectelor implicate în creșterea filmelor de manganiți s-a studiat descompunerea termică a precursorilor. Au fost investigați parametrii tratamentului termic (viteză de creștere a temperaturii, temperatura maximă, durata tratamentului termic, atmosfera) în scopul obținerii de filme epitaxiale de LSMO și optimizării procesului de creștere.

Pentru a obține un cablu supraconductor de calitate, cu o densitate de curent de aproximativ 10^6 A/cm^2 (77K și în câmp magnetic zero), atât filmul de YBCO, cât și stratul tampon (LSMO) trebuie să crească epitaxial [15].

Folosirea LSMO ca unic strat tampon prezintă următoarele avantaje:

- potrivirea parametrilor reticulari cu filmul supraconductor;
- stoparea difuziei Ni în filmul supraconductor de YBCO;
- difuzia oxigenului de $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ la $800 \text{ }^\circ\text{C}$ este foarte mică în comparație cu oxid de zirconiu (ZrO_2) stabilizat cu oxid de ytriu (Y_2O_3) (Ytria-stabilized zirconia - YSZ) care este de $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$;
- fiind un strat conductor, LSMO poate prelua o parte din densitatea de curent în caz de supratensiune în filmul supraconductor de YBCO.

3.2 Sinteza soluției precursorare

Schema de preparare a filmelor epitaxiale de LSMO, precum și metodele specifice de caracterizare sunt prezentate în figura 3.2. Pentru prepararea soluției precursorare s-au folosit ca și surse de metal acetilacetonăți de lantan și mangan și acetatul de stronțiu în raportul stoichiometric corespunzător ionilor metalici La:Sr:Mn de 0.66:0.33:1.

Acești reactivi sunt greu solubili în alcoolii simpli (metanol - CH_3OH , etanol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 2-propanol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$, etc.) și alți solvenți organici, cum ar fi toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), hexan (C_6H_{14}) sau acetilacetonă ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), dar se dizolvă ușor în acizi carboxilici (acid acetic – CH_3COOH , acid propionic - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$).

S-au preparat soluții separate prin dizolvarea pe baia de ultrasunete a acetilacetonatului de lantan, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) și respectiv a acetilacetonatului de mangan, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) într-un exces de acid propionic. Pentru soluția de stronțiu s-a folosit acetatul corespunzător, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), dispersat în metanol, CH_3OH . În dispersia astfel preparată s-a adăugat sub agitare acidul propionic în exces, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ și, în final, hidroxid de amoniu (NH_4OH) pînă la limpezirea completă a soluției.

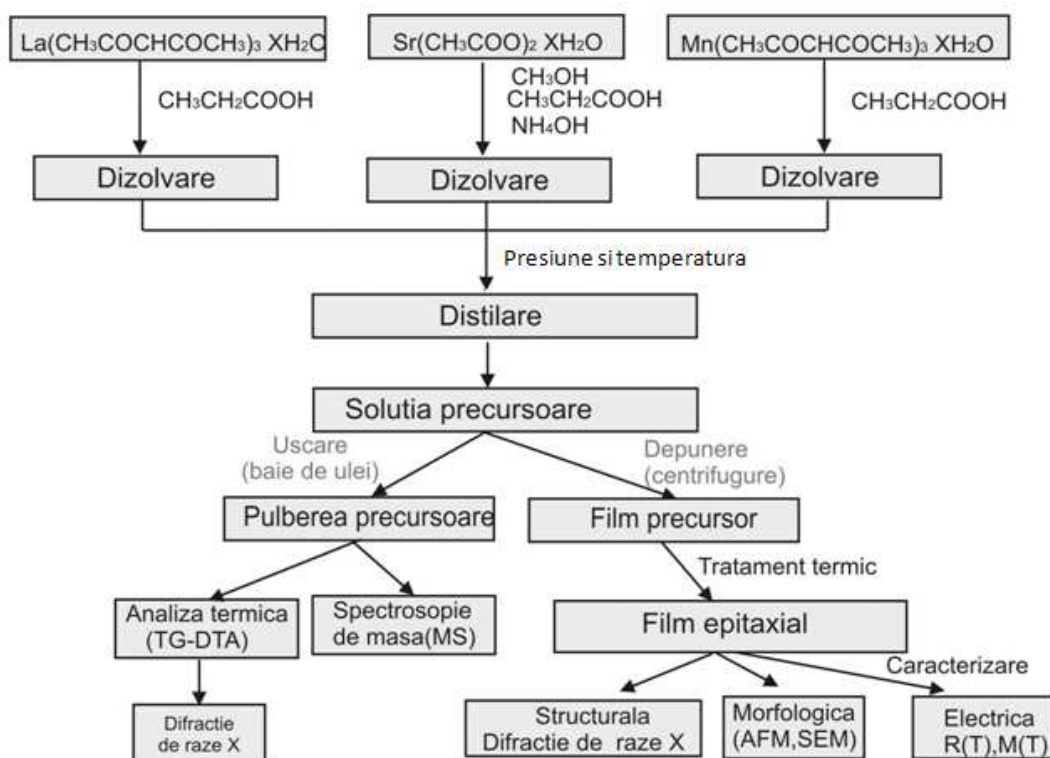


Figura 3.2 Planul experimental general de preparare și caracterizare în vederea obținerii filmelor epitaxiale de LSMO

Acidul propionic a fost utilizat pentru dizolvarea sărurilor metalice deoarece prezintă un chimism relativ simplu, astfel încât să nu existe pericolul unor reacții de combinare suplimentare care trebuie luate în considerare atunci când se studiază descompunerea și cristalizarea acestor complecși. În plus, acidul propionic poate fi distilat la o temperatură și presiune relativ joasă (40 °C, 40 mbar), astfel încât să se poată obține o soluție precursoră cu bune proprietăți pentru centrifugare, respectiv cu un grad de udare adecvat în raport cu substratul utilizat.

Cele trei soluții s-au omogenizat pe baia de ultrasunete timp de aproximativ 10 minute. Soluția a fost concentrată prin distilarea sub vid a acetonei (la 55 °C și 455 barr), a metanolului (la 55 °C și 268 barr) și a apei (la 65 °C și 33 barr) la un volum de aproximativ 5 ml. S-au obținut soluții precursore stabile timp de 6-7 luni, cu concentrații cuprinse între 0.19 și 0.25 M. Soluția precursoră astfel preparată are o concentrație și vâscozitate optimă pentru depunerea filmelor subțiri epitaxiale de LSMO care permite obținerea unor grosimi a filmelor de aproximativ 400 nm.

3.3 Caracterizarea precursorilor

Pentru înțelegerea mecanismului de descompunere a soluției precursoră în filmul oxidic epitaxial de LSMO s-a studiat atât descompunerea pulberii precursoră, precum și a fiecărui precursor în parte prin analize termice (TG-DTA), MS, IR și difracție de raze X. Doar în cazul precursorului de lantan, s-a reușit creșterea de monocristale pentru demonstrarea structurii care s-a propus din analizele termice.

Structura precursorilor individuali are un impact deosebit asupra descompunerii soluției de depunere în timpul tratamentului termic și, de asemenea, asupra compoziției locale și a microstructurii filmelor depuse prin metode chimice.

Soluția fiecărui precursor poate fi utilizată la prepararea și obținerea filmelor oxidice corespunzătoare (La_2O_3 , Mn_2O_3 , SrO), prin metode chimice din soluție (CSD), cu proprietăți multiple și cu diferite aplicații.

Rezultatele analizelor complementare sunt în bună concordanță și permit stabilirea, cu o aproximație acceptabilă, a naturii precursorilor individuali și a precursorului final pentru obținerea filmelor epitaxiale de LSMO.

3.3.1 Precursorul de lantan-La(Prop)₃

Pentru determinarea structurii complexului din soluția precursoare s-au obținut monocristale care au fost analizate prin difracție de raze X pe monocristal. Pentru elucidarea mecanismului de descompunerea a precursorului de lantan s-a caracterizat pulberea precursoare prin analize TG-DTA, MS, FT-IR și soluția precursoare de lantan (FT-IR, RMN).

3.3.1.1 Monocristalul precursor - obținere și caracterizare structurală

Pentru obținerea monocristalului de lantan, pulberea precursoare s-a dizolvat într-o cantitate minimă de metanol. După evaporarea totală a solventului (metanolului), gelul obținut s-a dizolvat din nou în metanol, operație ce s-a reluat de 4 - 5 ori până la apariția monocristalelor. Formarea monocristalelor se datorează suprasaturării soluției prin evaporarea lentă a solventului și formarea germenilor de nucleație.

Pentru a obține cristale de calitate alegerea solventului este foarte importantă. Solubilitatea, polaritatea, precum și constanta dielectrică sunt factori importanți pentru alegerea solventului. Solubilitatea compusului în solvent trebuie să fie optimă. Dacă acesta nu este suficient de solubil, nu există suficientă soluție în jurul centrilor de cristalizare și tendința este de a obține cristale mici. Dacă acesta este prea solubil, se ajunge foarte rapid la saturație, caz în care se manifestă tendința de a se obține conglomerate de cristale. Monocristalele obținute au fost analizate prin difracție de raze X pe monocristal și prin spectroscopie în infraroșu.

Difractogramele de raze X pe pulbere obținută prin uscarea soluției precursoare și pe monocristal (Fig. 3.3) evidențiază aceleași maxime de difracție, ceea ce demonstrează formarea aceluiași compus, dar sub două forme structurale diferite: policristalină (pulberea precursoare) și monocristalină (monocristal).

Structura monocristalului (Fig. 3.4) a fost obținută din datele cristalografice înregistrate pe monocristal, folosind difractometrul Bruker SMART APEX din cadrul Centrului Național de Difracție de raze X -UBB condus de Prof. C. Silvestru, având monocromator de grafit, radiația folosită fiind Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), iar pentru rezolvare și rafinare s-au folosit programele SHELXL-97 și SHELXS-97 [16].

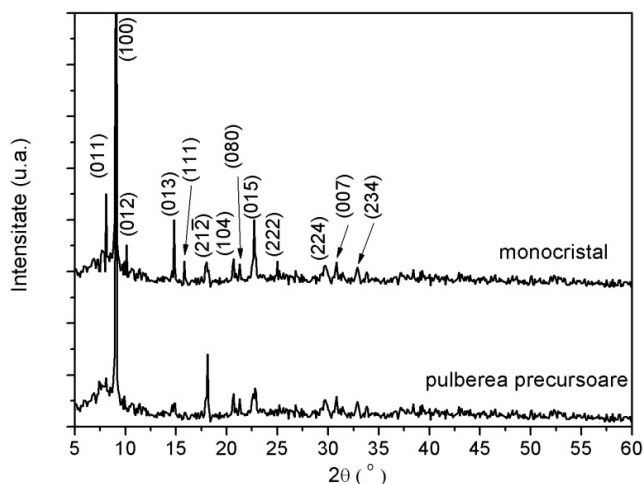


Figura 3.3 Difractograma de raze X a pulberii precursorare și a monocristalului

Structura moleculară a monocristalului a fost indexată în baza de date *Cambridge Data Centre* și a fost acceptată ca și un complex nou, având numărul de înregistrare [CCDC 731722](#), rezultatele fiind centralizate și publicate [17].

Datele cristalografice obținute sunt prezentate în tabelul 3.1. Complexul este un polimer coordinativ care cristalizează în sistem monoclinic, grupul de simetrie este $P2_1/c$.

Tabelul 3.1 Datele cristalografice a monocristalului de LaProp_3

Formula structurală	$\text{C}_{18} \text{H}_{36} \text{La}_2 \text{O}_{18}$
Masa moleculară	818.29
T [K]	297(2)
Lungime de undă	0.71073 Å
Sistemul cristalografic	monoclinic
Grupul spațial	$P 2_1/c$
Dimensiune celulă	
a (Å)	10.347
b (Å)	15.348
c (Å)	20.916
α (°)	90.00
β (°)	103.108
γ (°)	90.00
Volumul celulei (Å ³)	3235.04(574)
Z	4
Densitatea calc.	1.50188 g/cm ³
Nr. reflexiilor colectate	22528
Dimensiunea cristalului	0.23 x 0.22 x 0.20 mm
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0926
R_2 [18]	0.1179
Calitatea fitării pentru F^2	1.217

În figura 3.4 se pot observa două moduri de coordinare a ionului metallic de La(1) și La(2). Pentru La(1) numărul de coordinare este 10, iar pentru La(2) numărul de coordinare este 9. În combinația complexă $\text{La}(\text{Prop})_3$ coordonarea ionului La(1) se realizează *chelate bidentat* prin două grupări propionat (Fig. 3.5a) și *bidentat în punte triconectivă* prin patru grupări propionat (Fig. 3.5c), iar coordonarea ionului La(2) se realizează *bidentat în punte triconectivă* prin patru grupări propionat.

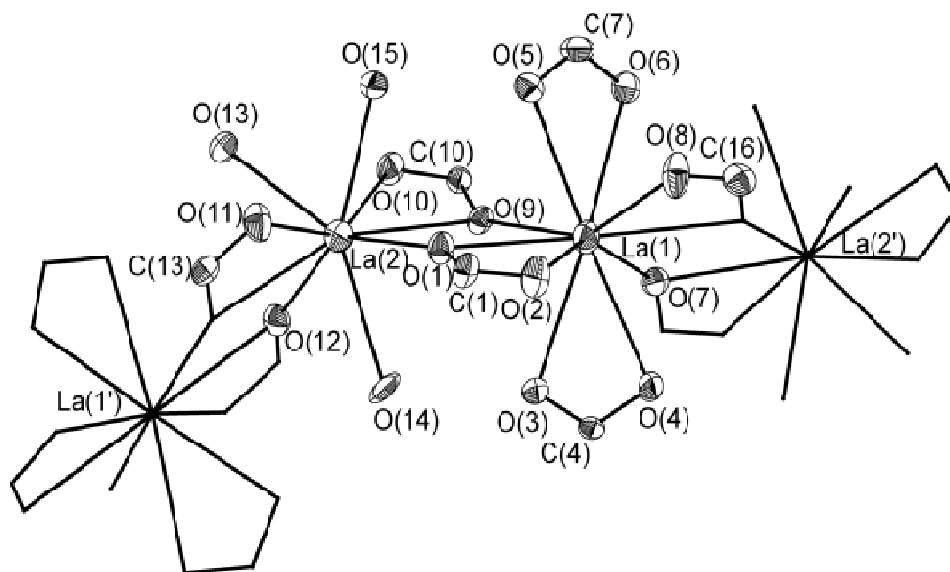


Figura 3.4 Unitatea asimetrică a $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$

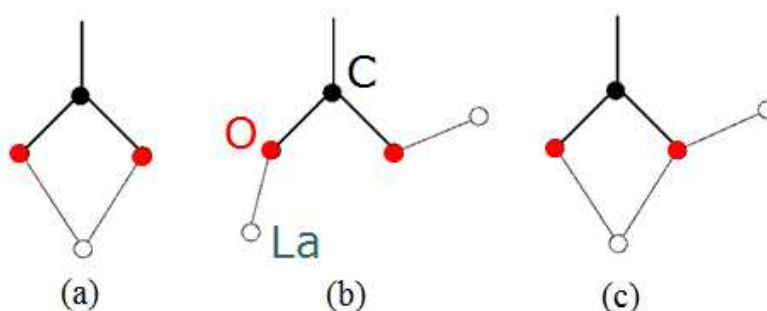


Figura 3.5 Modurile de coordinare la ionulul metallic: (a) *bidentat chelatic*; (b) *bidentat în punte*; (c) *bidentat în punte triconectivă* [19]

Apa este un ligand neutru ce se regăsește în structură ca și ligand monodentat care coordonează ionul La(2). Coordonarea se realizează prin intermediul O(13), O(14), O(15) reprezentați în figura 3.4.

Structura supramoleculară a compusului $\text{La}(\text{Prop})_3$ este dominantă prin interacțiuni intermoleculare de hidrogen $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}$ între H_2O de coordinare și apa de cristalizare sau COO^- și H_2O de cristalizare (Fig. 3.6).

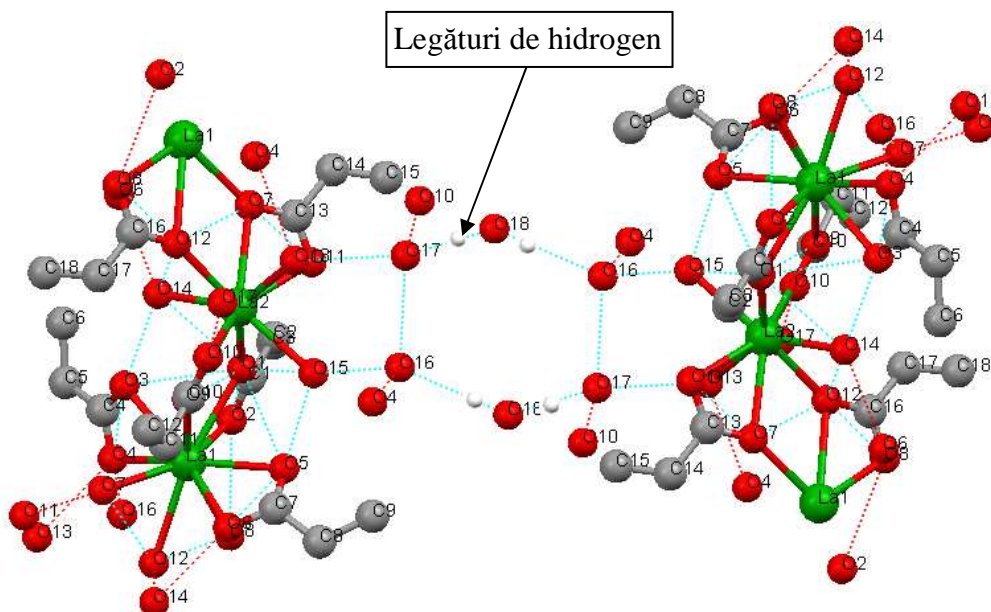


Figura 3.6 Legături de hidrogen în structura cristalină a compusului $\text{La}(\text{Prop})_3$ (atomi de hidrogen au fost omiși pentru claritate)

Aceste interacțiuni intermoleculare conduc la interconectarea lanțurilor polimerice într-o structură supramoleculară tridimensională (Fig. 3.7).

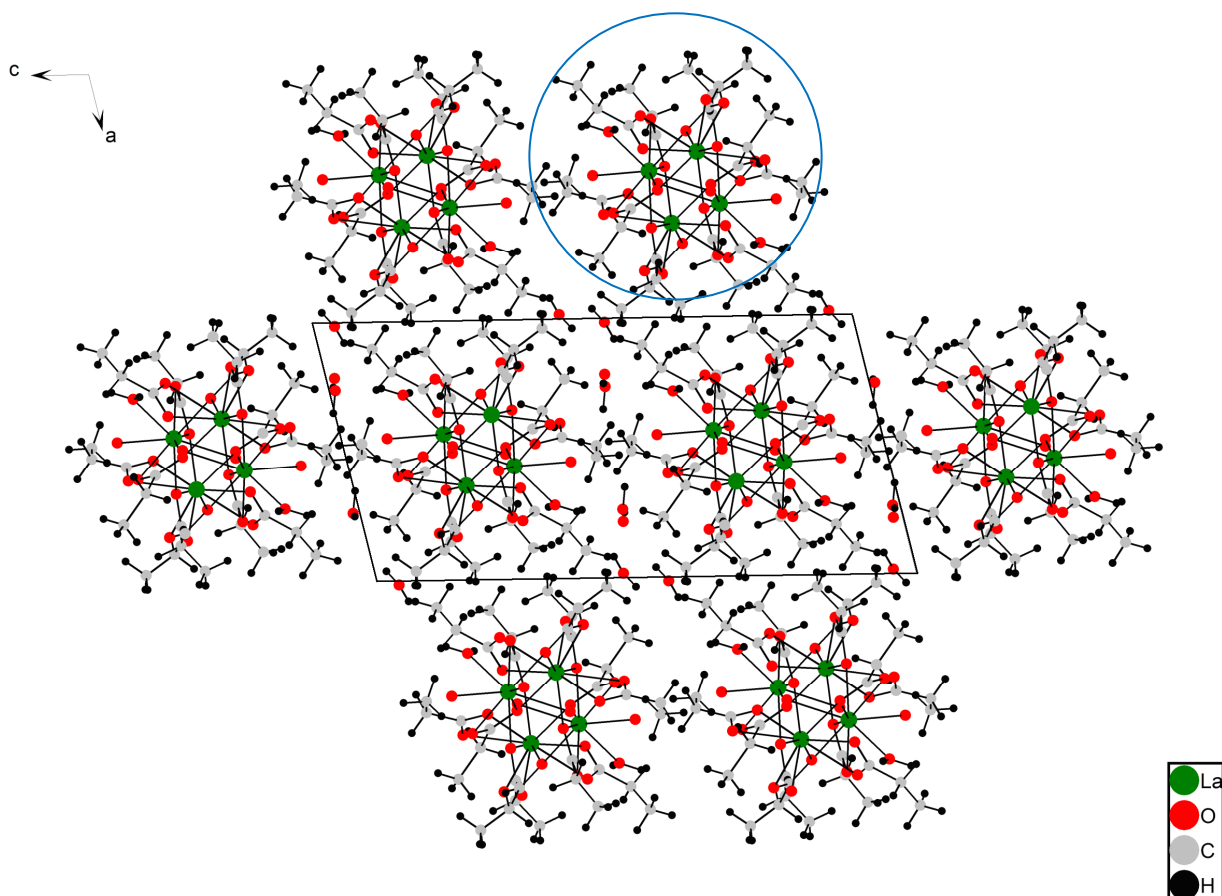


Figura 3.7 Împachetarea cristalină a complexului $\text{La}(\text{Prop})_3$ în planul cristalografic ac (cercul albastru reprezintă unitatea structurală din polimerul coordativ)

În tabelul 3.2 sunt prezentate valorile lungimii legăturilor obținute din difracție de raze X pe monocristal, precum și lungimile legăturilor obținute prin calcule pe baza datelor din spectrul IR.

Pe baza spectrului FT-IR trasat pe pulberea precursoră (Fig. 3.9) a fost modelată structura monocristalului folosind softul PRO Spartan pentru a compara măsurătorile teoretice ale lungimilor de legătură cu datele obținute experimental din difracția de raze X pe monocristal (Tab. 3.2).

Tabelul 3.2 Principalele distanțe dintre legături în compusul LaProp_3

Atoms1,2	d 1,2 [Å] raze X	d 1,2 [Å] FT-IR	Atom 1,2	d 1,2 [Å] raze X	d 1,2 [Å] FT-IR
La1—O8	2.529	2.548	La2—O13	2.545	2.598
La1—O1	2.702	2.712	La2—O9	2.645	2.613
La1—O12 ⁱ	2.733	2.725	La2—O7 ⁱⁱ	2.666	2.606
La1—C7	2.947	2.958	La2—C13	2.949	2.856
La1—C1	3.003	3.013	La2—C10	3.009	3.019
O12—La1 ⁱⁱ	2.733	2.642	O1—C1	1.270	1.425
O9—C10	1.276	1.137	O4—C4	1.248	1.465
O7—C13	1.262	1.445	C16—C17	1.472	1.521
O7—La2	2.666	2.613	C16—La1	3.024	3.165
O10—C10	1.231	1.445	C13—O7 ⁱⁱ	1.262	1.468
O5—C7	1.216	1.265	C13—C14	1.524	1.568
O2—C1	1.235	1.289	C1—C2	1.476	1.565
O11—C13	1.230	1.468	C4—C5	1.492	1.415
O3—C4	1.245	1.289	C14—C15	1.363	1.531
O6—C7	1.268	1.427	C11—C12	1.512	1.558
O8—C16 ⁱ	1.248	1.256	C7—C8	1.533	1.568
C10—C11	1.55	1.425	C2—C3	1.385	1.681
La2—O14	2.497	2.642	C17—C18	1.365	1.391
La2—O15	2.532	2.546	C8—C9	1.475	1.501
O7—La1—O8	112.8	113.02	O8—La1—O9	150.9	160.2
O7—La1—O9	79.02	80.10	O7—La1—O2	148.5	148.9
La2—O1—La1	114.4	114.9	La1—O9—La2	115.3	115.8
<i>Bidentat chelatic</i>					
La1—O3	2.576	2.568	La1—O6	2.593	2.551
La1—O5	2.591	2.552	La1—O4	2.668	2.642
O5—C7—O6	122.2	122.8	O3—C4—O4	120.2	121.01
<i>În punte triconectivă</i>					
La1—O7	2.509	2.558	La2—O1	2.497	2.460
La1—O2	2.534	2.553	La2—O11	2.529	2.601
La1—O9	2.535	2.541	La2—O10	2.624	2.625
O10—C10—O9	121.4	121.9	O1—C1—O2	120.4	120.7

Notă: Codurile simetrice pentru atomi echivalenți: (i) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (ii) 1-x, -0.5+y, 0.5-z.

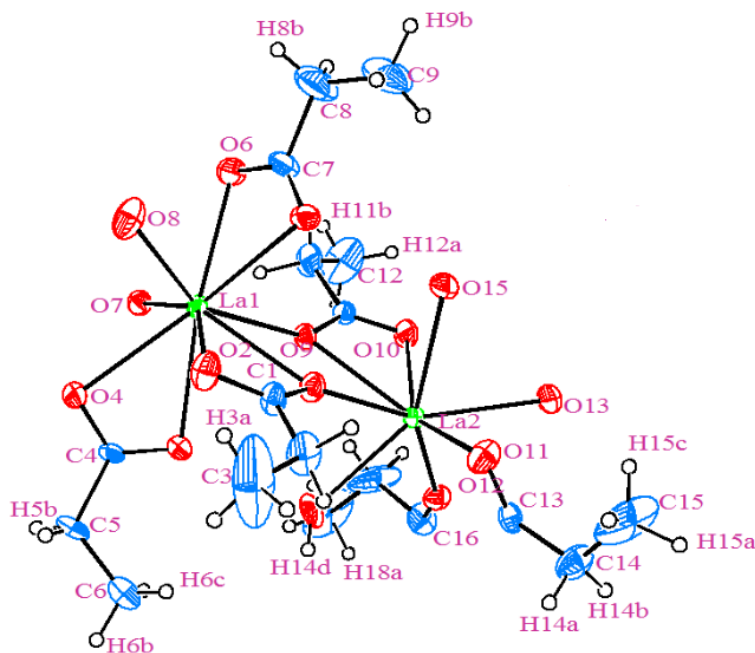


Figura 3.8 Model teoretic obținut pe baza spectrului FT-IR modelat cu ajutorul programului Pro-Spartan

S-a construit o matrice de valori obținute din modelul teoretic și s-au determinat ratele de eroare asociate cu modelul experimental. Limita de eroare de 3% a fost folosită pentru calcularea lungimilor legăturilor în scopul de a crea un model teoretic (Fig. 3.8) care să reprezinte cel mai bine datele experimentale. Valorile lungimilor legăturilor determinate din modelul teoretic sunt în bună concordanță cu lungimile legăturilor determinate din difracție de raze X (Tab. 3.2).

Analiză spectroscopică în infraroșu (FT-IR) a fost utilizată pentru identificarea modurilor de vibrație caracteristice și pentru a obține informații privind natura grupărilor prezente, atât pe soluția și pe pulberea precursoră, respectiv pe monocristal (Fig. 3.9). Spectrele în infraroșu (FT-IR) diferă față de cele ale reactanților inițiali, acetilacetonat de lantan și acid propionic [20].

Banda largă și intensă localizată la $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ corespunde unei suprapuneri a modurilor de vibrație de întindere simetrică și asimetrică, H-O-H, specifice moleculelor de apă. Această bandă se observă doar în cazul monocristalului, fiind atribuită apei de coordinare și de cristalizare. Banda caracteristică vibrației de întindere a legăturii $\nu\text{C}=\text{O}$ corespunzătoare grupării COO^- , a acidului propionic [21] apare la 1707 cm^{-1} în spectrul IR al soluției precursoră și dispare în pulbere și monocristal datorită evaporării acidului propionic în exces.

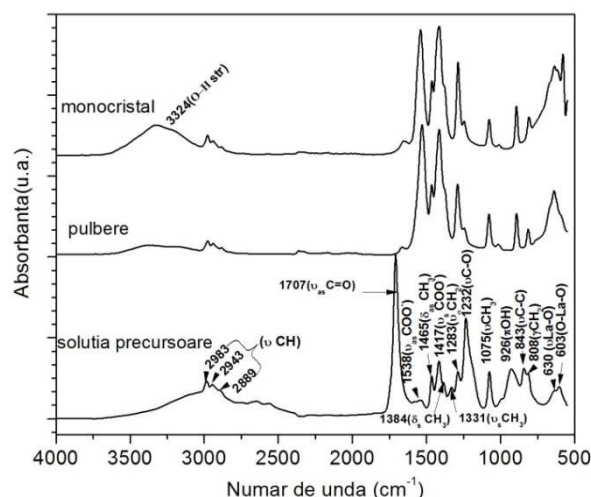


Figura 3.9 Spectrele FT-IR pe soluție și pulberea precursorare, respectiv pe monocristal

Formarea propionatului este susținută de apariția benzilor caracteristice vibrațiilor simetrice și asimetrice de întindere a legăturii νCOO^- de la $1417\text{--}1538\text{ cm}^{-1}$. Diferența dintre vibrațiile COO^- asimetrice și simetrice ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) de 121 cm^{-1} indică două moduri de coordinare cu ionul de lantan, chelat bidentat și tridentat în punte [22]. Aceste două moduri de coordinare au fost evidențiate în structura obținută din difracția de raze X pe monocristal (vezi Fig. 3.6).

3.3.1.2 Descompunerea termică a pulberii precursorare

Analiza termogravimetrică (TG) și analiza termică diferențială (DTA) a pulberii obținute în urma uscării la $80\text{ }^\circ\text{C}$ a soluției obținute din dizolvarea $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ în acid propionic ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) este prezentată în figura 3.10(a). Descompunerea termică are loc în patru etape. În primele două etape are loc deshidratarea propionatului de lantan, iar în ultimele două etape are loc descompunerea propionatului anhidru la oxicarbonat și, în final, la oxid de lantan. În intervalul de temperatură $23\text{--}324\text{ }^\circ\text{C}$ are loc deshidratarea propionatului de lantan prin eliminarea apei adsorbite și a apei de coordinare însoțită de o pierdere de masă de 13%. În intervalul de temperatură $324\text{--}445\text{ }^\circ\text{C}$ se observă o pierdere bruscă de masă, evidențiată printr-o maxim exoterm ($418\text{ }^\circ\text{C}$), asociat cu descompunerea propionatului și formarea de oxicarbonat de lantan, pus în evidență prin difracție de raze X (Fig.3.11). În difractograma de raze X din figura 3.4(a) pentru pulberea precursorare tratată termic la temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ și răcită brusc în aer (quench) se pot observa doar reflexiile corespunzătoare oxicarbonatului de lantan.

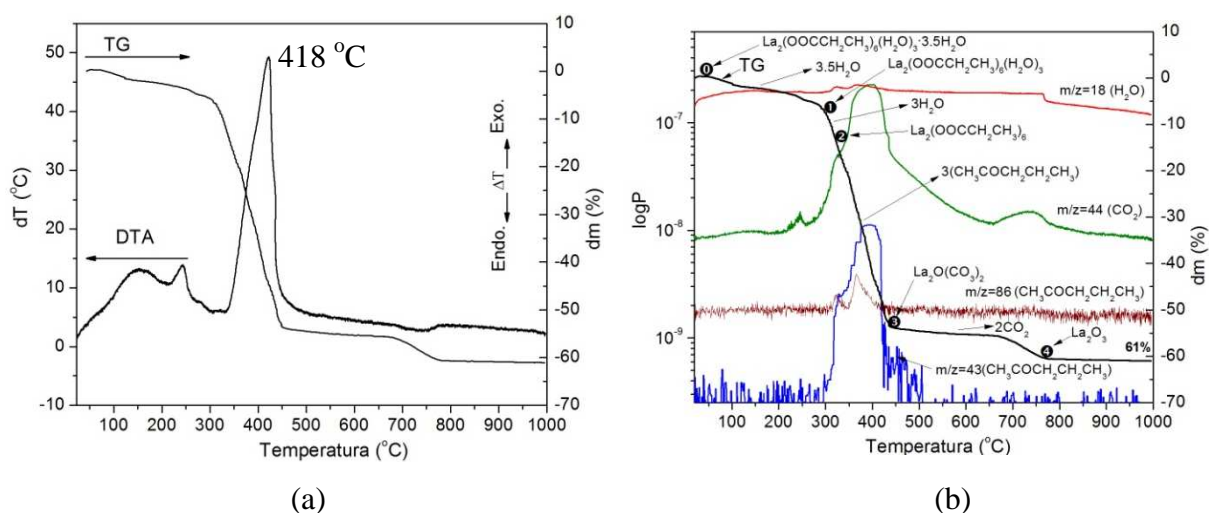


Figura 3.10 Analiza TG-DTA (a), TG-MS (b) a pulberii precursorare de $\text{La}(\text{Prop})_3$ în aer, viteza de încălzire $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Pentru a evidenția produșii care se degajă la descompunerea pulberii precursorare, măsurătoarea termogravimetrică a fost cuplată cu spectrometria de masă (MS) (Fig.3.10b). Din analiza de spectrometrie de masă s-au înregistrat compușii care se degajă la descompunerea propionatului la un raport masă/sarcină m/z de 43 și 86 corespunzătoare la 2-pentanonă. Peste temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ masa se stabilizează la o pierdere totală de masă de 61.5%, în bună concordanță cu cea teoretică de 62%, corespunzătoare fazei hexagonale a La_2O_3 . Formarea oxidului de lantan a fost evidențiată prin difracție de raze X pe pulberea răcită brusc de la $850\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3.11a). Transformarea din faza cubică în cea hexagonală are loc la temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, conform schemei prezentată în figura 3.11(b).

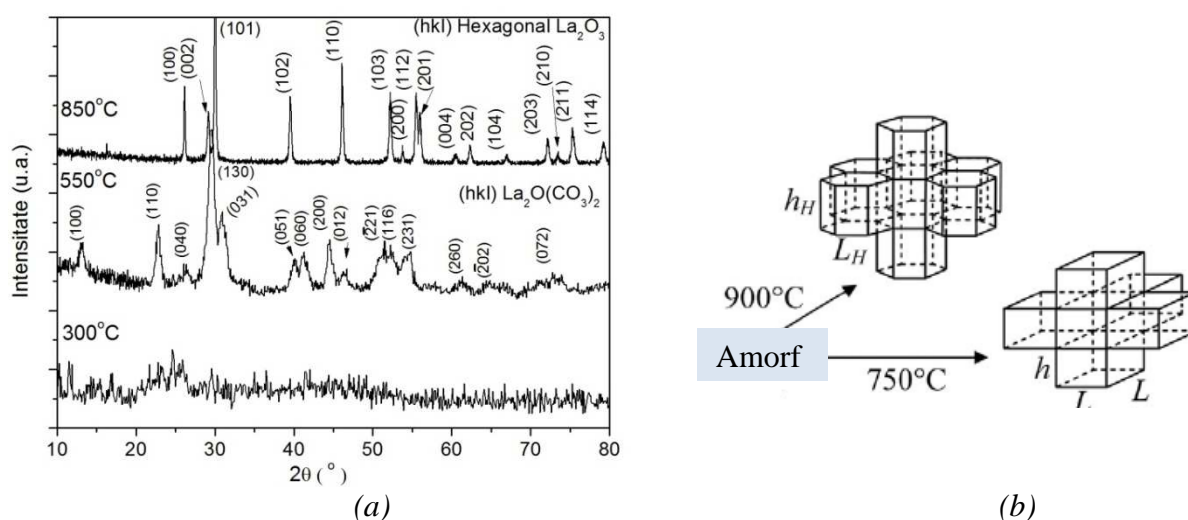
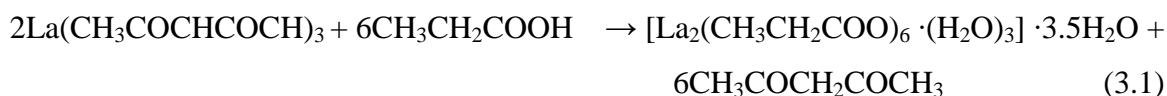


Figura 3.11 (a) Difractogramele de raze X a pulberii de LaProp_3 tratate termic la 300 , 550 și $850\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Reprezentarea schematică a nucleației la forma cubică, respectiv hexagonală pentru pulbere (modificată după [23])

Din difractograma de raze X a pulberii răcită brusc de la 850 °C, prezentată în figura 3.11, s-a demonstrat formarea La_2O_3 și a fost posibilă calcularea masei moleculare a precursorului din analiza TG. Masa moleculară a precursorului de lantan este de 867 u.a.m., corespunzătoare unui propionat de lantan $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{La}(\text{Prop})_3$, în bună concordanță cu structura monocristalului prezentată în figura 3.6.

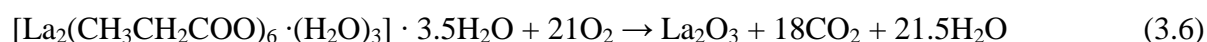
În vederea stabilirii unui mecanism de descompunere a propionatului de lantan (conform reacției de obținere 3.1) este necesară corelarea măsurătorilor (TG-DTA cu MS prin alegerea unor fragmente reprezentative, difracție de raze X).



Descompunerea termică a propionatului de lantan poate fi reprezentată prin succesiunea transformărilor (ec. 3.1-3.5):



Produsul secundar de descompunere de natura organică se arde până la finalul procesului. Ecuația reacției globale de descompunere a propionatului de lantan este:



3.3.1.3 Studiul de relaxometrie RMN a soluției precursorului de lantan

Întrucât stabilitatea soluției precursorare este un parametru important, s-a urmărit îmbătrânirea soluției precursorului individual de lantan prin măsurători de rezonanță magnetică nucleară (RMN) în câmpuri magnetice de joasă frecvență. Fenomenul care stă la bază este relaxarea nucleară spin-spin sau spin-retea [24].

Tehnică măsurătorilor de îmbătrânire prin relaxometrie RMN se bazează pe efectul indus de centrul de relaxare asupra timpului efectiv de relaxare a probei studiate. În urma acestor măsurători se estimează o modificare în panta ecoului de spin odată cu îmbătrânirea probei. Această modificare poate fi asociată cu reducerea centrilor paramagnetici în probă datorită fenomenului de cristalizare care apare în timp.

Din figura 3.12 se poate observa că variația ecoului de spin are o singură componentă exponențială, care crește cu timpul de îmbătrânire a soluției. Deoarece aceasta creștere este nesemnificativă se poate spune că soluția are o stabilitate mare, timp de 56 zile.

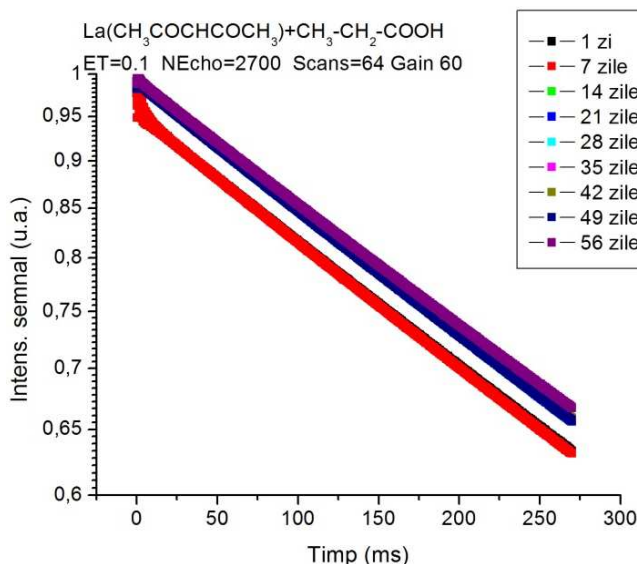


Figura 3.12 Variația timpului de relaxare în funcție de timp

Soluția precursoră prezentată poate fi utilizată ca aportor de oxid de lantan atât pentru prepararea filmelor epitaxiale de LSMO, cât și pentru obținerea filmelor policristaline de La_2O_3 . Aceste aspecte se vor aborda în paragraful de mai jos.

3.3.1.4 Obținerea și caracterizarea filmelor de La_2O_3

În ultimii ani materialele cu constantă dielectrică mare au atras atenția datorită aplicațiilor în realizarea dispozitivelor semiconductoare. Oxizi ai metalelor, cum ar fi ZrO_2 și HfO_2 , au fost studiați intens pentru utilizarea lor ca și dielectrice [25], iar mai recent oxizii pământurilor rare ($\text{La}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$) constituie o nouă generație de materiale cu constantă dielectrică mare.

Filmele subțiri de oxid de lantan (La_2O_3) prezintă o gamă largă de aplicații în electronică, optică și cataliză. Filme de La_2O_3 dopate cu Mn, Ni, Ti și Al au fost investigate sistematic pentru realizarea condensatorilor și a diferitelor componente optice [18, 26].

Datorită compatibilității structurale cu siliciu, La_2O_3 poate fi un înlocuitor potențial a SiO_2 în arhitectura metal-oxid-semiconductor. Toate aceste aplicații se datorează permitivității electrice înalte ($K \sim 27$), lărgimii benzii interzise de 6 eV și stabilității termice ridicate atunci când sunt depuse pe substraturi de siliciu (Si).

Pentru prepararea filmelor de La_2O_3 s-a utilizat o soluție concentrată de propionat de lantan preparată conform descrieri din (subcapitolul 3.1.1). Concentrarea soluției s-a realizat prin distilare sub vid într-un rotoevaporator Büchi la o presiune $p = 50$ mbar, temperatura în baie de 75°C , rezultând o soluție de culoare roșu-marونیu cu o concentrație 0.1M și o vâscozitate adecvată pentru depunerea sub formă de filme subțiri.

Soluția astfel obținută s-a depus prin centrifugare pe substraturi de $\text{Si}(111)$, la o viteză de 6000 rpm, timp de 60 de secunde. Datorită oxidării naturale a substraturilor monocristaline de Si la suprafață se formează un strat amorf de SiO_2 . Pentru îndepărtarea SiO_2 substraturile au fost tratate chimic cu o soluție de acid fluorhidric, HF (40%), cu precauțiile de rigoare manipulării HF , timp de 20 s, viteza de coroziune fiind estimată în literatură la $700 \text{ \AA}/\text{min}$ [27]. Reacția chimică care stă la baza eliminării SiO_2 este redată de ecuația (3.7):



După imersare în HF , substraturile au fost spălate cu apă deionizată (cu o conductivitate $< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$) și uscate în flux de azot.

Tratamentul termic de obținere a filmelor subțiri policristaline de La_2O_3 este prezentat în figura 3.13. La început filmele au fost încălzite mai lent, cu o viteză de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ până la 600°C pentru descompunerea și eliminarea părții organice.

Din analizele termice TG-DTA realizate pe pulberea precursorului de lantan s-a demonstrat că descompunerea complexului are loc în intervalul $23 - 600^\circ\text{C}$, cu o pierdere bruscă de masă. Pentru cristalizare filmele au fost tratate la temperatura 800 și 900°C cu o viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ în atmosferă de argon cu 10% oxigen.

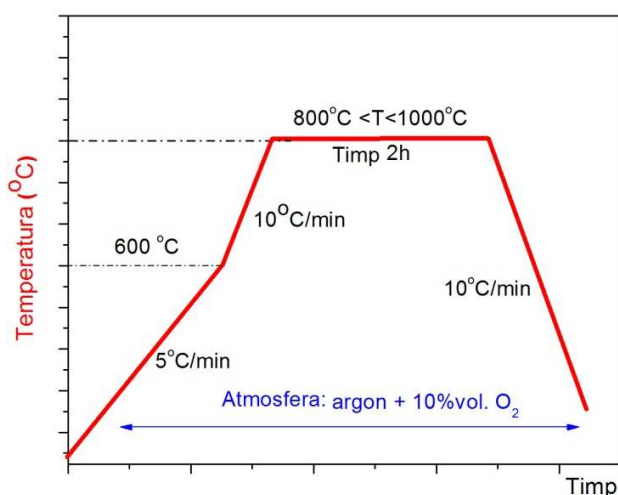


Figura 3.13 Diagrama de tratament termic pentru obținerea filmelor de La_2O_3

Caracterizarea structurală a filmelor de La_2O_3 depuse pe substraturi de $\text{Si}(111)$, s-a realizat prin difracție de raze X (Fig. 3.14a). Pentru identificarea fazelor și a gradului de cristalizare s-au efectuat măsurători de difracție de raze X de înaltă rezoluție în incidența razantă (grazing incidence) θ - 2θ , unghiul de incidență fiind de 4° , folosind un difractometru Bruker D8 Discover. Fascicolul incident a fost condiționat folosind o oglindă Goebel și două cristale Beam Compressor.

Pentru filmele tratate la temperatura de 800°C se observă maxime de difracție corespunzătoare fazei cubice a La_2O_3 . La temperatura de 900°C are loc transformarea fazei cubice în fază hexagonală, așa cum este prezentat în figura 3.14(b). Din difractograma de raze X s-au calculat parametrii de rețea ai fazei hexagonale, $a = 3.89 \text{ \AA}$ și $c = 6.33 \text{ \AA}$, în bună concordanță cu datele din literatura (PCPDF-WIN 401281) [28]. Grosimea filmelor s-a determinat cu ajutorul reflectometriei prin difracție de raze X și este de aproximativ 35 nm pentru filmul tratat termic la 800°C , respectiv 900°C . Folosind formula lui Scherrer [29], din poziția și lățimea la semiînălțime a peak-ului (103) s-a calculat dimensiunea cristalitelor, ca fiind de aproximativ 40 nm pentru filmul tratat la 900°C .

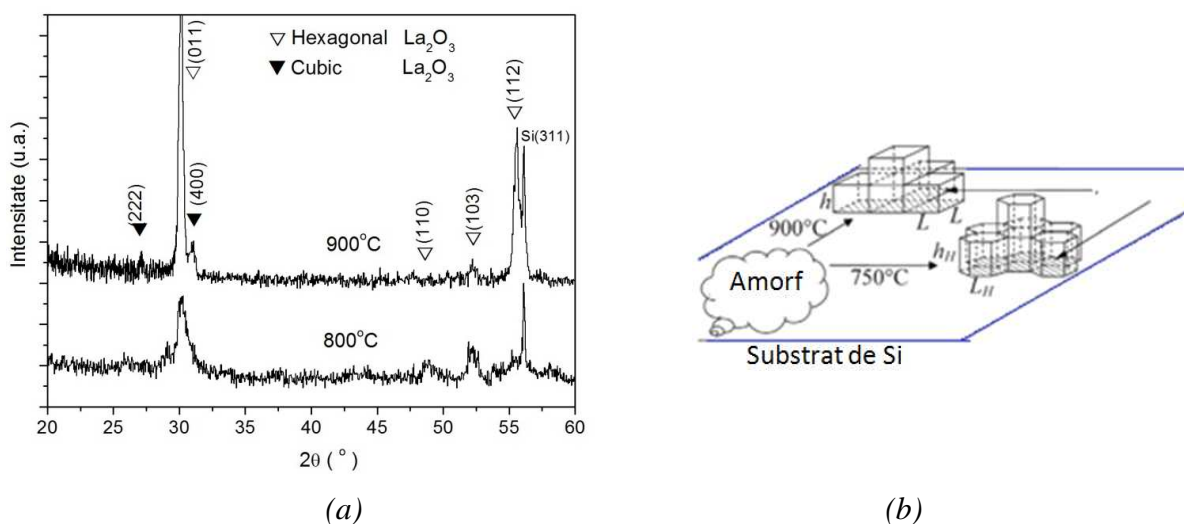


Figura 3.14 (a) Difractogramele de raze X ale filmelor de La_2O_3 tratate la 800 și 900°C ; (b) reprezentarea schematică a nucleatie la forma hexagonală, respectiv cubică - pentru filme (modificată după [23])

Caracterizarea morfologică a filmelor de La_2O_3 s-a realizat cu ajutorul microscopului de forță atomică (Atomic Force Microscope, AFM). Imaginile 2D (Fig. 3.15 a, b) ale filmelor de La_2O_3 tratate la 800°C și 900°C (suprafață de scanare de $1 \times 1 \mu\text{m}$, respectiv $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$), oferă o imagine generală a morfologiei suprafeței filmelor. Odată cu creșterea temperaturii de cristalizare se observă creșterea dimensiunii cristalitelor și accentuarea coalescenței care

asigură continuitatea filmului, acest fapt fiind demonstrat din profilul imaginilor AFM (Fig. 3.15). Distanța dintre cel mai mic peak și cel mai înalt peak este de aproximativ 25 nm. Totodată, rugozitatea medie pătratică a filmelor crește de la 2.05 nm RMS pentru filmul tratat termic la 800°C la 5.60 nm RMS pentru filmele tratate termic la 900 °C.

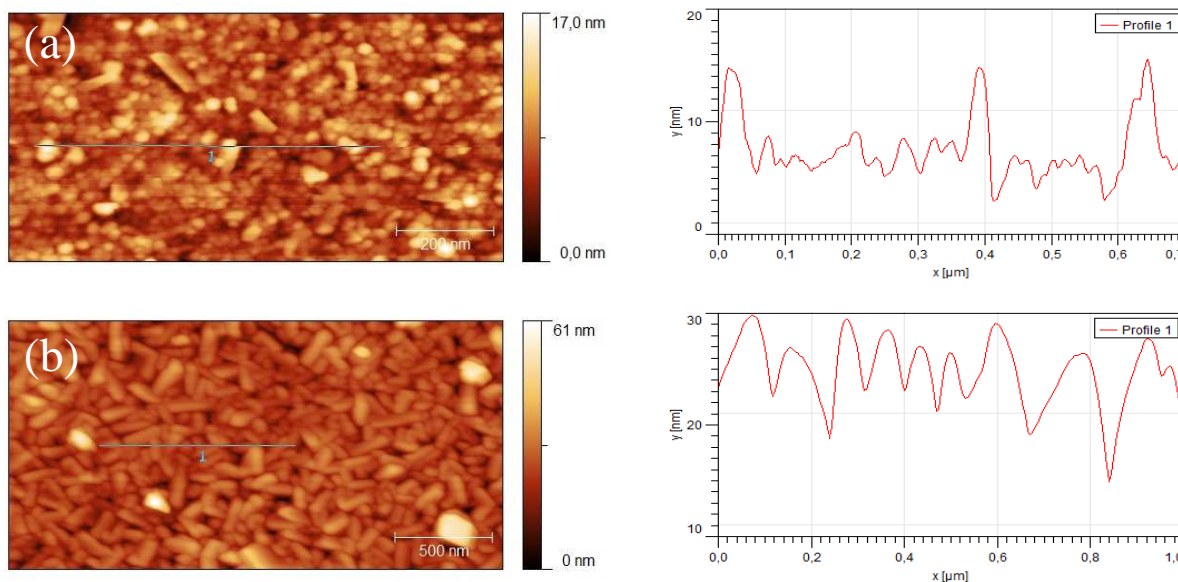


Figura 3.15 Imaginile AFM ale filmelor tratate termic la 800 °C (a), 900 °C (b) și profilele imaginilor AFM

3.3.2 Precursorul de mangan- $\text{Mn}(\text{Prop})_3$

Rezultatele analizelor termogravimetrice (TG) și termodiferențiale (DTA) cuplate cu spectrometria de masă (MS), pe pulberea precursorului de mangan $\text{Mn}(\text{Prop})_3$ sunt prezentate în figura 3.16(a)-(b). Pulberea precursorului de mangan s-a obținut prin uscarea la temperatura de 80 °C a soluției preparate prin dizolvarea acetilacetonatului de mangan ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) într-un exces de acid propionic. Analizele termice s-au realizat în aer, la o viteză de încălzire de 10 °C/min în intervalul de temperatură 20 – 1000 °C.

Din analizele TG-DTA cuplate cu MS se observă că descompunerea pulberii precursorului de mangan are loc în două etape. În prima etapă are loc eliminarea apei adsorbite în intervalul 23-130 °C, cu o pierdere de masă de 8%. În a doua etapă (120 – 400 °C) are loc descompunerea complexului nou format, înregistrându-se o pierdere de masă de 73.5 %, cu degajare de 2-pentanonă ($m/z=43, 86$), 3-pentanonă ($m/z=57$) și CO_2 ($m/z=44$) evidențiată în spectrometria de masă (Fig.3.16b).

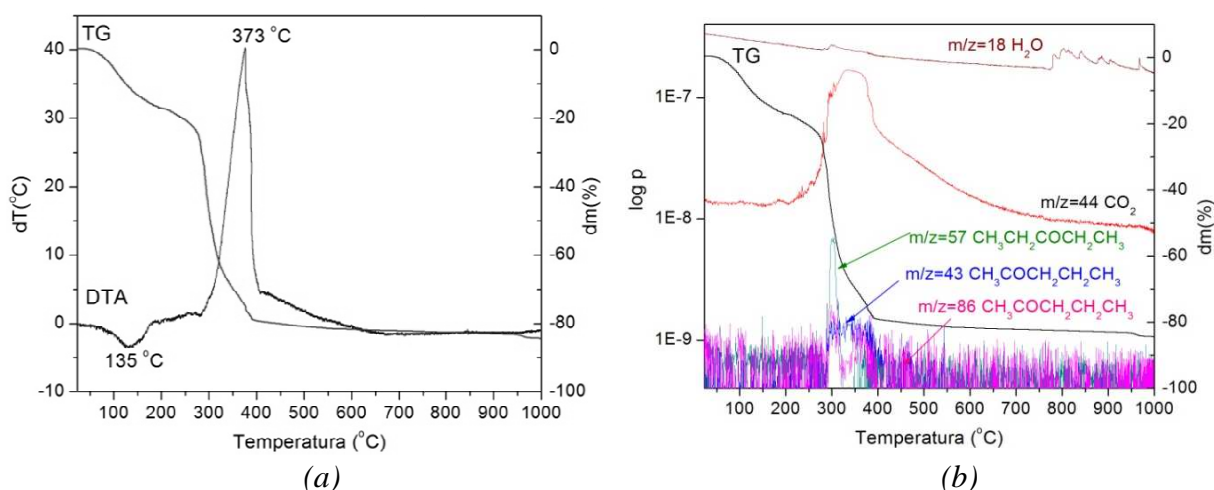


Figura 3.16 Analiza (a)TG-DTA și (b) TG-MS a pulberii precursorului $\text{Mn}(\text{Prop})_3$

Din analiza termică diferențială (DTA) se poate observa un peak exoterm la temperatura de 373 °C asociat descompunerii complexului de mangan. Acest proces este în bună concordanță cu pierderea bruscă de masă înregistrată în TG și cu maximele (m/z) observate din analiza MS. Peste temperatura de 400 °C, masa se stabilizează, iar pierderea totală de masă este 81.5 %.

Pentru clarificarea rezultatelor obținute din analiza termică cuplată cu MS și pentru a pune în evidență formarea oxidului de mangan și natura acestuia, pulberea obținută în urma analizei TG a fost analizată prin difracție de raze X.

Din difractograma de raze X prezentată în figura 3.17 s-au indentificat două faze cristaline corespunzătoare oxizilor de mangan Mn_2O_3 și Mn_3O_4 , proporția de Mn_3O_4 fiind majoritară. Nu s-a putut calcula masa precursorului inițial datorită formării unui amestec de oxizi de mangan.

Cu ajutorul formulei lui Debye-Scherrer [29] s-a calculat dimensiunea cristalitelor de Mn_2O_3 și Mn_3O_4 obținute în urma analizelor termice (TG-DTA) la 1000 °C. În cazul Mn_2O_3 s-a obținut o dimensiune medie a cristalitelor de aproximativ 28 nm, iar pentru Mn_3O_4 s-a obținut o valoare de aproximativ 35 nm. Pentru calculul dimensiunii cristalitelor s-au folosit maximele de difracție ale peak-urilor corespunzătoare planelor (222) și (400) pentru Mn_2O_3 , respectiv (103) și (211) pentru Mn_3O_4 .

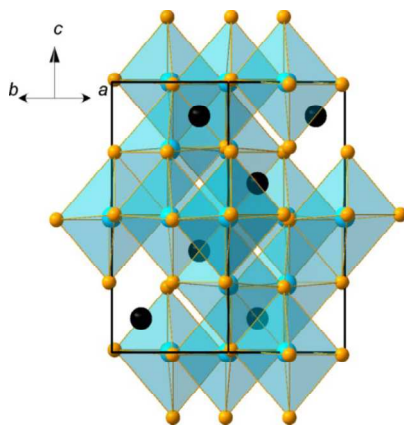


Figura 3.18 Structura cristalină (tetragonală) a Mn_3O_4 . Sferele negre reprezintă ionii Mn^{2+} într-o coordinare tetraedrică, sferele albastre ionii Mn^{3+} într-o coordinare octaedrică și sferele portocalii ionii de O^{2-} [33]

Pentru identificarea naturii chimice a soluției precursorului de mangan s-a înregistrat spectrul de absorbție în infraroșu (FT-IR) (Fig. 3.19). Se observă benzile de la $1559 - 1417 \text{ cm}^{-1}$, care corespund frecvenței vibrației de întindere a grupării carboxil simetrice și asimetrice (COO^-) corespunzătoare propionatului.

O altă bandă caracteristică propionatului apare la 1283 cm^{-1} și se datorează vibrației de întindere a grupării CH_2 . Benzile corespunzătoare acetilacetonatului de mangan $\nu\text{C-O}$ și C-C ($1580, 1520 \text{ cm}^{-1}$) sau $\nu\text{C-CH}_3$ și $\nu\text{C-O}$ ($940, 912 \text{ cm}^{-1}$) lipsesc, demonstrând complexarea totală a acestuia de către acidul propionic cu formarea unui complex de tip propionat de mangan.

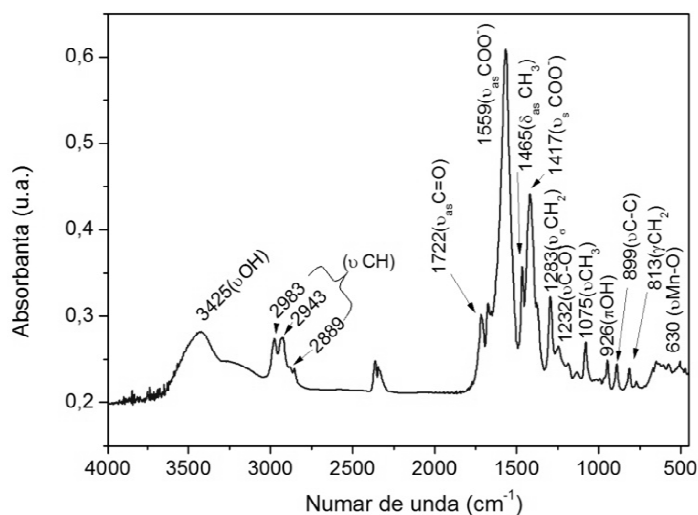


Figura 3.19 Spectrul FT-IR pentru soluția precursorului de mangan

Pentru a evidenția evoluția modurilor de vibrație în timpul tratamentului termic, pulberea precursoră a fost răcită brusc de la diferite temperaturi (150, 330 și 500 °C) și analizată prin spectroscopie FT-IR (Fig. 3.20).

Spectrele FT-IR ale pulberii precursoră la temperatura camerei și tratate termic la 150 °C, respectiv 300 °C prezintă aceleași benzi de absorbție cu cele ale soluției precursoră. Se poate observa că intensitatea benzilor de absorbție corespunzătoare părții organice (COO^- , CH_2^-) scade în intensitate odată cu creșterea temperaturii, ceea ce demonstrează descompunerea treptată a acestora. De asemenea, benzile corespunzătoare vibrațiilor legăturii metal-oxigen cresc în intensitate, evidențiind formarea oxizilor de mangan. La temperatura de 500 °C sunt bine delimitate benzile de vibrație de la 612 și 505 cm^{-1} corepunzătoare legăturii Mn-O din Mn_3O_4 , respectiv banda de vibrație de la 505 cm^{-1} specifică pentru Mn_2O_3 . La această temperatură (500 °C) descompunerea și arderea părții organice este completă. Acest fapt este susținut și de analiza TG prin stabilizarea pierderii de masă.

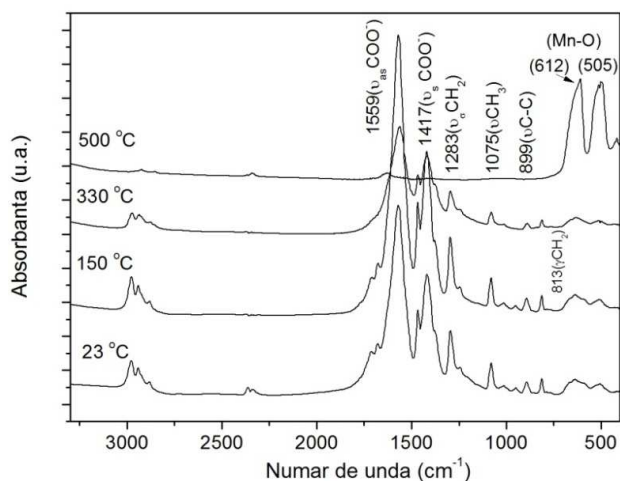


Figura 3.20 Spectrele FT-IR ale pulberii precursoră de Mn tratate la diferite temperaturi

3.3.3 Precursorul de stronțiu- $\text{Sr}(\text{Prop})_2$

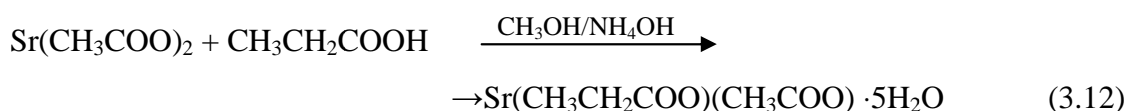
Soluția precursorului de stronțiu s-a obținut prin dispersarea acetatului corespunzător în metanol și dizolvarea dispersiei în acid propionic. Pentru neutralizarea excesului de acid s-a folosit NH_4OH .

În mod asemănător, descompunerea termică a precursorului individual de stronțiu a fost urmărită prin analiză TG-DTA cuplată cu spectrometrie de masă (MS) efectuată pe pulberea obținută prin uscarea soluției precursoră la 80 °C. Analizele termice s-au realizat în aer, cu o

viteză de încălzire de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ în intervalul de temperatură $20 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Curbele TG-DTA sunt prezentate în figura 3.21(a).

Descompunerea termică a precursorului de stronțiu are loc în 3 etape. În prima etapă are loc procesul de eliminare a apei adsorbite, asociat cu un peak endoterm la temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ evidențiat pe curba DTA. În a doua etapă are loc descompunerea complexului însoțită de o pierdere de masă de 30% asociată unui peak exoterm de la $450\text{ }^\circ\text{C}$ înregistrat pe curba DTA. În spectrometria de masă (Fig. 3.21b) sunt prezentate fragmentele corespunzătoare la 2-pentanonă ($m/z=43, 86$) și acetonă ($m/z=58$). În a treia etapă se presupune că are loc descompunerea SrCO_3 asociată unui peak endotermic la $920\text{ }^\circ\text{C}$ iar din analiza MS se observă degajarea CO_2 .

Considerând compusul final carbonat de stronțiu, SrCO_3 , din pierderea de masă s-a calculat masa precursorului de stronțiu. Valoarea obținută de 386 u.a.m corespunde unui propionat-acetat de stronțiu hidratat conform cu reacția 3.12.



Din analiza curbelor TG și MS se poate propune următorul mecanism de descompunere a precursorului de stronțiu:

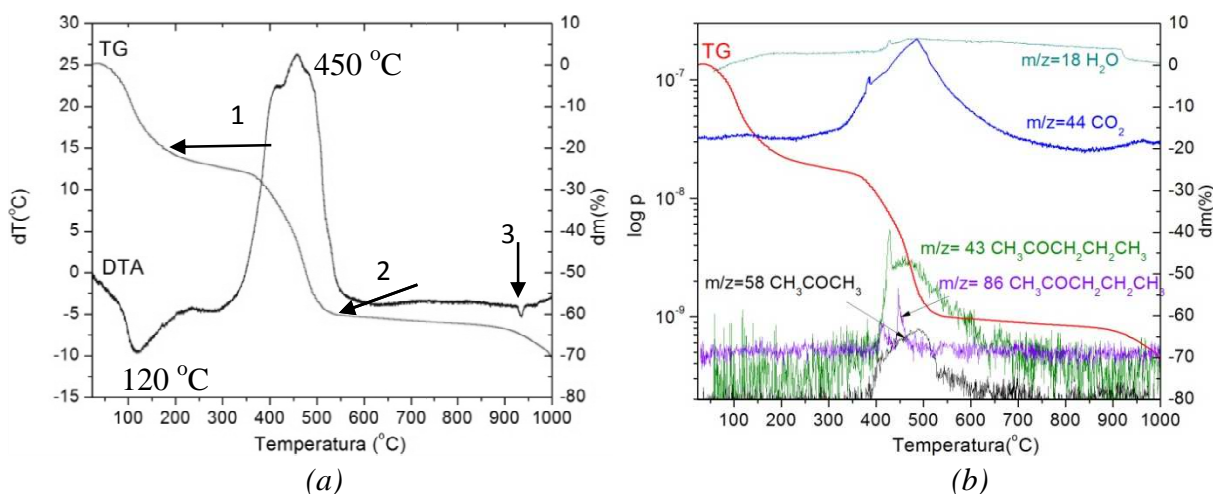
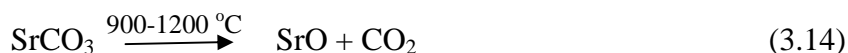
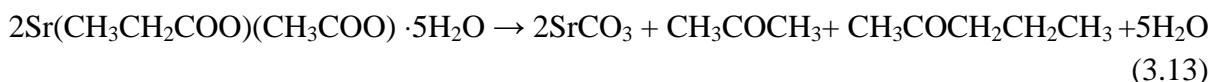


Figura 3.21 (a) Analiza TG-DTA; (b) analiza TG-MS a pulberii precursorare de $\text{Sr}(\text{Prop})_2$

În figura 3.22 sunt prezentate spectrele FT-IR ale pulberii precursoră de stronțiu precum și acetatului de stronțiu. Formarea propionatului este argumentată de apariția benzii caracteristice vibrației simetrice și asimetrice de întindere a legăturii νCOO^- de la 1417, respectiv 1683 cm^{-1} . O altă bandă caracteristică propionatului apare la 1283 cm^{-1} corespunzătoare modului de vibrație CH_2^- . Banda largă de la 1614 cm^{-1} corespunde vibrației legăturii $\text{C}=\text{O}$ din gruparea COO^- .

Pentru a urmări transformările chimice care au loc în timpul tratamentului termic, pulberea precursoră a fost încălzită și răcită brusc la diferite temperaturi (285 și 750 $^{\circ}\text{C}$) și analizată prin spectroscopie FT-IR (Fig. 3.23).

Spectrul FT-IR al soluției precursoră de stronțiu (Fig. 3.23) este asemănător cu cel înregistrat pentru pulberea obținută prin uscare, la temperatura de 80 $^{\circ}\text{C}$, cu excepția benzii de la 3400 cm^{-1} corespunzătoare legăturilor O-H care apar diminuate.

Odată cu creșterea temperaturii, intensitatea benzilor de absorbție corespunzătoare vibrațiilor părții organice scade. Această scădere se explică prin descompunerea treptată a acestora și ruperea legăturilor din complexul de $\text{Sr}(\text{Prop})_2$. La temperatura de 750 $^{\circ}\text{C}$ se observă doar maxime de absorbție simetrice și asimetrice atribuite grupării CO_3^{2-} ceea ce confirmă prezența SrCO_3 .

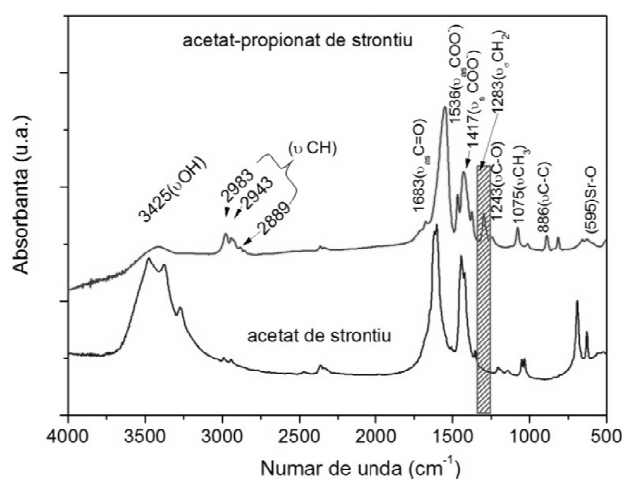


Figura 3.22 Spectrele FT-IR pentru pulberea precursoră de stronțiu și acetatul corespunzător

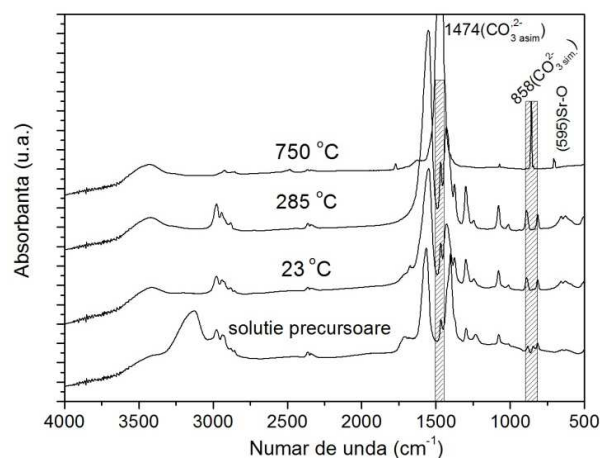


Figura 3.23 Spectrele FT-IR a pulberii precursorului de Sr răcite brusc la diferite temperaturi

3.4 Caracterizarea pulberii și soluției precursorare de LSMO

În acest subcapitol se va prezenta studiul descompunerii pulberii precursorare, esențial pentru obținerea filmelor epitaxiale de LSMO. Scopul acestui studiu este de a înțelege procesele implicate în timpul tratamentului termic și de optimizare a parametrilor de tratament termic la obținerea de filme subțiri cu proprietăți adecvate pentru utilizarea LSMO-ului ca strat tampon conductor în arhitecturile supraconductoare. Acești parametri includ temperatura maximă de tratament termic, viteza de încălzire, fluxul și atmosfera. Stabilirea condițiilor optime este esențială pentru a defini un tratament termic de scurtă durată și scalabil industrial.

Conform protocolului de analize stabilit, pulberea precursorare a fost caracterizată prin analize TG-DTA, MS și FT-IR (în vederea stabilirii mecanismului de descompunere a acesteia).

Analiza TG-DTA a pulberii precursorare, obținute prin uscare la 75 °C a soluției precursorare pe baia de ulei, s-a efectuat în atmosferă de oxigen, aer și azot cu o viteză de încălzire 10 °C/min în intervalul de temperatura 23 - 1000 °C.

Dacă termodinamica chimică stabilește condițiile în care o reacție chimică decurge în mod spontan, cinetica chimică permite obținerea informațiilor evoluției în timp asupra unei reacții chimice. Aceasta se exprimă prin viteza de reacție, influența diferiților factori externi asupra ei, precum și cunoașterea etapelor intermediare din reacția chimică studiată, respectiv a mecanismului reacției. Pentru studiul cineticii de reacție, s-a urmărit descompunerea pulberii precursorare la diferite viteze de încălzire: 5, 10 respectiv 15 °C/min în aer și în atmosferă de oxigen (Fig. 3.24).

Așa cum se poate observa din figura 3.24(a), descompunerea pulberii precursorare de LSMO în aer are loc în trei etape: două procese endoterme la temperaturile de 110 °C, respectiv 327 °C și un proces exoterm la 430 °C. Peak-ul exoterm lărgit de la 430 °C se datorează arderii grupărilor organice, fiind asociat cu procese de oxidare complexe. Se remarcă faptul că pierderea de masă continuă și în intervalul de temperatură 500-800 °C, unde are loc descompunerea oxicarbonaților. Peste 800 °C pierderea de masă se stabilizează, iar pierderea totală de masă este de 75 %.

Descompunerea pulberii precursorare în atmosferă de oxigen (Fig. 3.24b) are loc într-un interval mai mic de temperatură, prezența oxigenului favorizând descompunerea și, în general, procesele de oxidare. Acest fapt este demonstrat prin îngustarea peak-ului exoterm de la 450 °C.

La creșterea vitezei de încălzire de la 5 la 15 °C/min atât pierderea de masă, cât și efectele endo-exoterme sunt deplasate spre temperaturi mai mari. La viteză mică de încălzire reacțiile se produc la temperaturi mai mici deoarece timpul necesar descompunerii este mai mare.

Din analizele de spectrometrie de masă (MS) cuplate cu TG efectuate în aer și în oxigen, (Fig. 3.25a,b) prima pierdere de greutate de 7 % poate fi atribuită evaporării apei adsorbite din gelul uscat, iar a doua pierdere este atribuită descompunerii propionatilor cu eliberarea de 2-pentanonă identificată prin fragmentele de la $m/z = 43$ și 86, cu maxime la temperatura de 360°C.

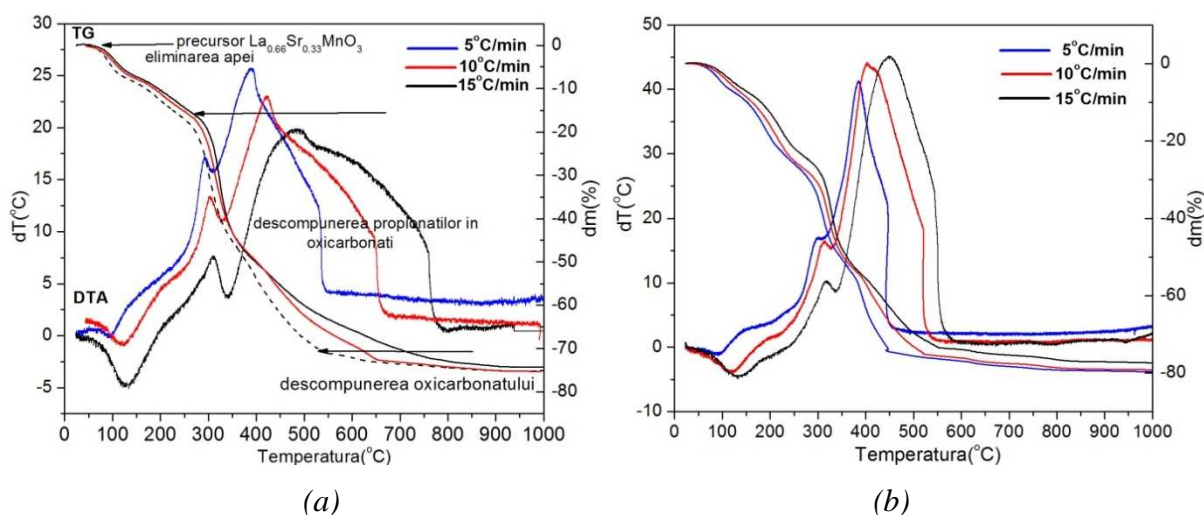


Figura 3.24 Analizele TG-DTA efectuate pe pulberile precursoare în aer (a) și oxigen (b)

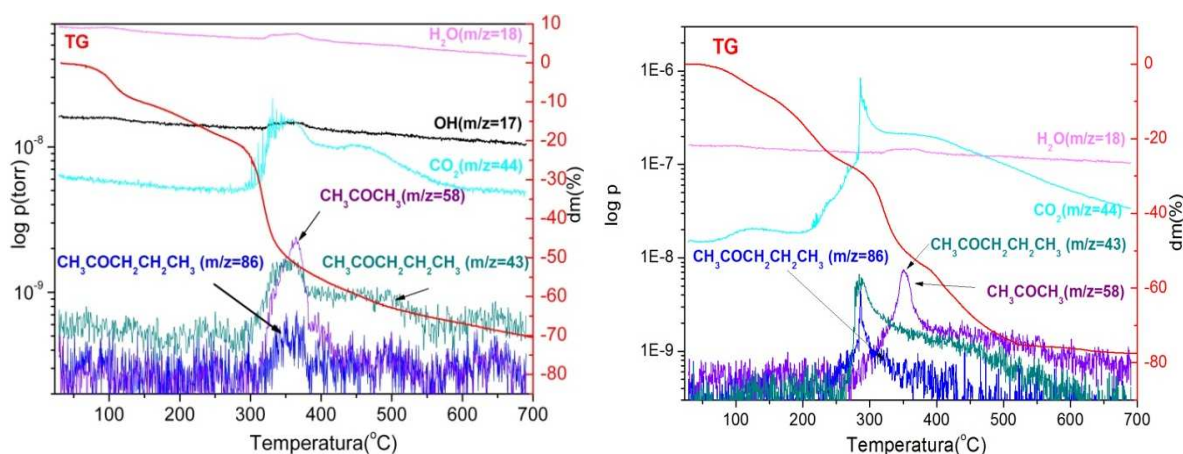


Figura 3.25 Analizele TG-MS ale pulberii precursoare LSMO, (a) aer, (b) oxigen, rata de încălzire 10 °C/min

În intervalul de temperatură 300 - 550 °C au fost identificate și maxime corespunzătoare la: H_2O ($m/z = 17, 18$), CO_2 ($m/z = 44$) și CH_3COCH_3 ($m/z = 58$). Prezența acetonei se

datorează descompunerii precursorului de stronțiu, acest fapt a fost demonstrat la caracterizarea precursorului de stronțiu în subcapitolul 3.3.3 „Precursorul de stronțiu $\text{Sr}(\text{Prop})_2$ ”.

În atmosferă de O_2 se observă o deplasare a maximelor de emisie corespunzătoare fragmentelor observate în MS spre temperaturi mai mici, procesele de oxidare fiind favorizate de prezența oxigenului, așa cum este de așteptat.

Difractogramele de raze X ale pulberii precursorare încălzite și răcite brusc la diferite temperaturi (Fig. 3.26) evidențiază formarea fazei cristaline LSMO încă de la temperatura de 300°C . Maximele de difracție înregistrate pe pulberea precursorare de LSMO răcită brusc la temperatura de 300°C prezintă o intensitate relativ scăzută ceea ce demonstrează caracterul slab cristalin.

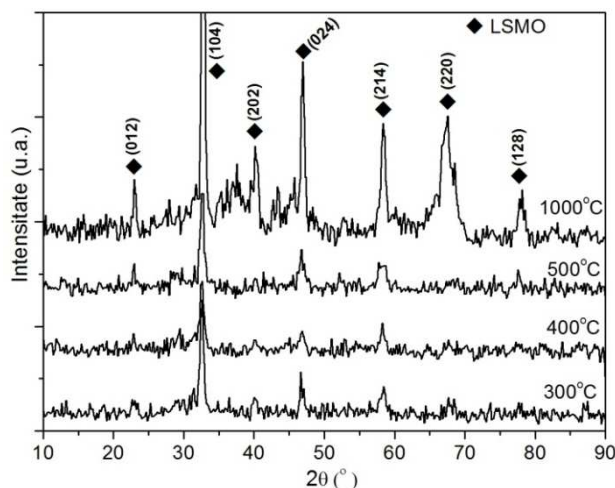


Figura 3.26 Difractogramele de raze X ale pulberii precursorare tratate termic în aer la diferite temperaturi

Cu creșterea temperaturii formarea fazei LSMO este mai bine evidențiată prin creșterea maximelor de difracție, astfel încât la 1000°C se formează faza LSMO care prezintă un grad înalt de cristalinitate. Cu ajutorul formulei lui Debye-Scherrer [29] s-a calculat dimensiunea cristalitelor de LSMO rezultate în urma tratamentului termic de la temperatura de 1000°C și s-a obținut o dimensiune medie a cristalitelor de aproximativ 26 nm.

3.4.1 Influența atmosferei asupra descompunerii pulberii precursorare

Descompunerea termică a pulberii precursorare s-a realizat în atmosferă de azot, aer și în oxigen (Fig. 3.27): azotul pentru a asigura o atmosferă inertă, aerul pentru a evidenția procesele

de oxidare și oxigenul pentru a determina posibile procese de oxidare care au loc la echilibru. Viteza de încălzire s-a menținut constantă la $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ în toate cele trei cazuri.

Descompunerea termică în atmosferă de azot a pulberii precursorare are loc într-un interval mai larg de temperatură ($23\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) datorită conținutului scăzut de oxigen. Așa cum este de așteptat, pe măsură creșterii conținutului de oxigen crește reacțiile decurg într-un interval mai îngust de temperatură, astfel în aer reacțiile se finalizează în intervalul de temperatură de $23\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$, în timp ce în atmosferă de oxigen pur reacțiile sunt finalizate în intervalul de temperatură de $23\text{-}470\text{ }^\circ\text{C}$.

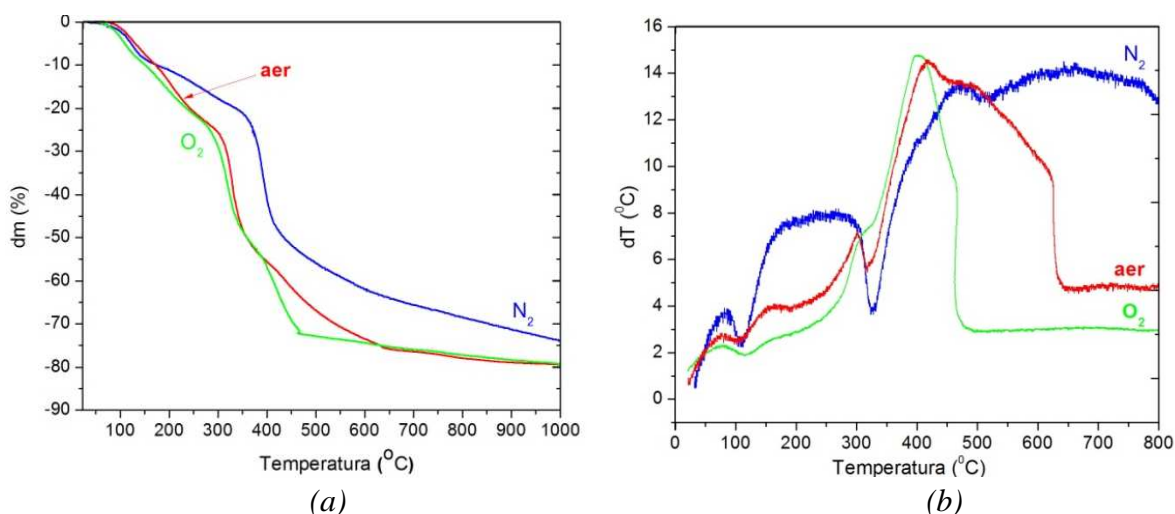


Figura 3.27 Analizele TG(a); DTA(b) ale pulberii precursorare LSMO în atmosfera de azot, aer și oxigen

În tabelul 3.3 se prezintă informații cu privire la intervalele de temperatura corespunzătoare proceselor, precum și a pierderilor de masă înregistrate experimental în cele trei atmosfere utilizate pentru tratamentul termic. În atmosferă de azot pierderea totală de masă este mai mică (73%) decât în aer și în atmosferă de oxigen unde pierderea de masă este de 79.5%, respectiv 79.2%. Această diferență în pierderea de masă pentru tratamentul termic realizat în azot se poate explica prin faptul ca procesele de combustie (oxidare) au loc cu viteză mai mică datorită lipsei de oxigen necesar arderii.

Difractogramele de raze X efectuate pe pulberile rezultate din analizele termogravimetrice sunt prezentate în figura 3.28. În aer și în atmosferă de oxigen pierderea de masă fiind aproximativ aceeași, rezultă formarea aceluiași compus ale căror maxime de difracție corespund în exclusivitate fazei LSMO.

Din difractograma de raze X a pulberii precursorare tratată la temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de azot se poate observa caracterul cristalin redus evidențiat prin intensitatea mai

scăzută a maximelor de difracție, în comparație cu difractogramele pulberilor tratate în aer și oxigen. Pe măsură ce crește conținutul de oxigen intensitatea acestor maxime de difracție crește în intensitate, demonstrând un grad avansat de cristalinitate.

Tabelul.3.3 Etapele de descompunere termică a pulberii precursoră în urma analizei TG-DTA (N_2 , O_2 , aer)

Etape (°C)	Δm (%)			Temperatura peak (°C)			Tip			Observatii
	N_2	O_2	aer	N_2	O_2	aer	N_2	O_2	aer	
20 - 150	10.8	10.7	10.5	114	114	102	endo	endo	endo	- pierdere de masă poate fi atribuită apei adsorbite din pulberea precursoră
150 - 300	14.1	19.2	19.4	-	-	-	-	-	-	-pierdere lentă de masă
300-500	37.4	44.2	58	327 470	316 403	316 418	endo exo	endo exo	endo exo	-descompunere termică cu eliberare de fragmente identificate din MS
500-800	10.5	5.74	10.1	660	-	-	-	exo	-	-pierdere de masă continuă datorată arderii fragmentelor organice
800-1000	-	2.8	1.2	-	-	-	-	-	-	- masa se stabilizează
Total Δm (%)	73	79.2	79.5	-	-	-	-	-	-	- LSMO

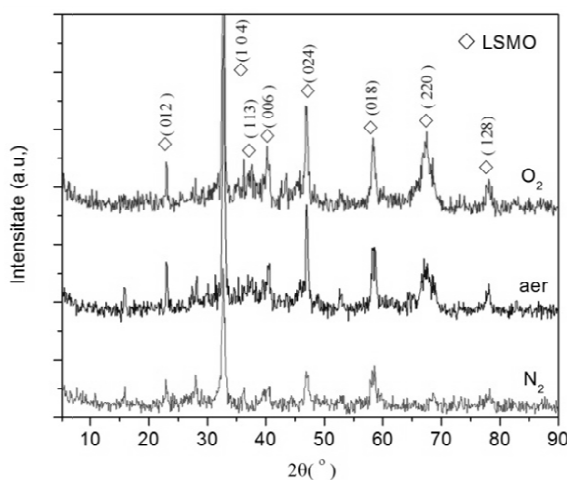


Figura 3.28 Difractogramele de raze X ale pulberii precursoră tratate la 1000 °C în N_2 , aer și O_2

3.4.2 Cinetica de reacție a pulberii precursorare de LSMO

În cele mai multe situații variațiile de masă în funcție de temperatură nu pot fi surprinse cu suficientă precizie, mai ales în cazul unor procese ce se succed cu viteză mare și la temperaturi apropiate, respectiv a unor procese care au loc într-un interval îngust de temperatură. În vederea observării acestor procese s-a realizat cinetica pe baza analizelor TG, mai ales utilizând derivatele curbelor gravimetrice.

Întrucât curbele termogravimetrice redau efectele globale ale temperaturii asupra probei de analizat, există posibilitatea ca două procese care se suprapun parțial să nu poată fi delimitate. Derivatele curbelor sunt sensibile la mici inflexiuni ale curbei TG. Cea mai folosită curbă derivată este DTG (Fig. 3.29).

Mărimile cantitative oferite de curbele termice redau influența temperaturii asupra masei substanței reactive în timp, ele putând servi la studiul cineticii reacțiilor care au loc.

Studiul cineticii de reacție prin metode termogravimetrice poate fi realizat fie izoterm, adică prin urmărirea desfășurării reacției în funcție de timp la temperaturi constante, fie dinamic, pe baza curbele DTG înregistrate la diferite viteze de încălzire, folosind ecuația lui Kissinger [34]:

$$\ln(a/T^2_{\text{peak}}) = b - E_{\text{act}}/R \cdot 1/T \quad (3.15)$$

Unde: a – viteza de încălzire ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

b - constantă 0.457

E_a - energia de activare (kJ/mol)

R - constanta gazelor 8.3145 J/mol·K

T - temperatura peak-ului

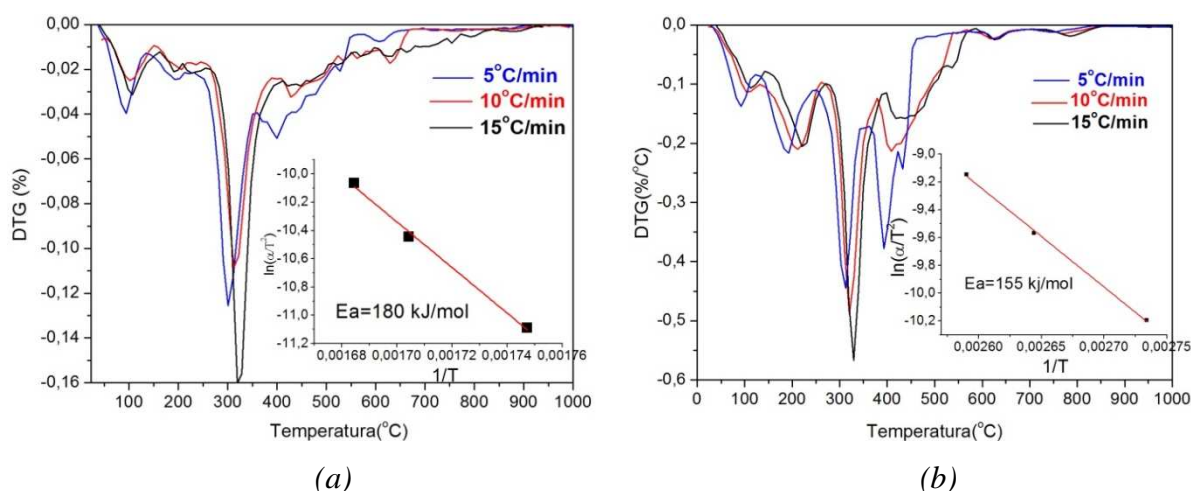


Figura 3.29 Derivatele curbelor TG (DTG) pe pulberea precursorare în aer (a) și oxigen (b). Inserție: Energia de activare pentru procesul de descompunere

Valorile energiei de activare (E_a) calculate din fitarea liniară a ecuației lui Kissinger (ecuația 3.15), pe baza valorilor obținute din derivatele curbelor termogravimetrice și pierderea de masă, în intervalul de temperatură corespunzător peak-urilor reprezentative sunt centralizate în tabelul 3.4.

Comparând valorile energiilor de activare pentru procesele desfășurate în aer cu valorile energiilor de activare obținute pe pulberile tratate termic în atmosferă de oxigen se observă că energia de activare are valori mai mici în atmosfera de oxigen deoarece reacțiile de deshidratare, respectiv descompunere au loc cu viteză mai mare în atmosferă oxidantă.

Tabel 3.4 Etapele de descompunere a pulberii precursoră și valorile energiei de activare calculate din reprezentarea liniară a $\ln(a/T_{pic1}^2)$ vs. $1000/T_{pic1}$

Proces	Temperatura (°C)	Aer		Oxigen	
		dm(%)	Ea kJ/mol	dm (%)	Ea kJ/mol
Deshidratare I	60-150	7	93.9	8	60.37
Deshidratare II	150-280	10	65.6	18	45.6
Descompunere	280-651	55	180	51	155
Cristalizare	651-850	3.5	-	3	-

În figura 3.30 sunt prezentate curbele TG corespunzătoare precursorilor individuali, precum și curba TG a pulberii precursoră obținute experimental. Descompunerea pulberii precursoră are loc la temperaturi mai mici (600 °C) față de temperaturile la care are loc descompunerea individuală a fiecărui precursor (La-, Mn-, Sr-) în parte, așa cum se poate observa din analizele termogravimetrice (Fig. 3.30a). Valoarea mai scăzută a temperaturii se poate explica prin o mai bună omogenitate la nivel molecular. Probabil, căldura generată prin descompunerea unui precursor individual facilitează descompunerea celorlalți precursori.

S-a trasat curba termogravimetrică (TG) *teoretică* a pulberii precursoră tratată termic în aer pe baza TG obținute experimental pentru fiecare precursor în parte, și ținând cont de stoechiometria ionilor metalici 0.66:0.33:1. Din figura 3.30(b) se poate observa o concordanță satisfăcătoare între alura celor două curbe (experimental și calculată), mai ales în ceea ce privește pierderea finală de masă, care prezintă aceeași valoare.

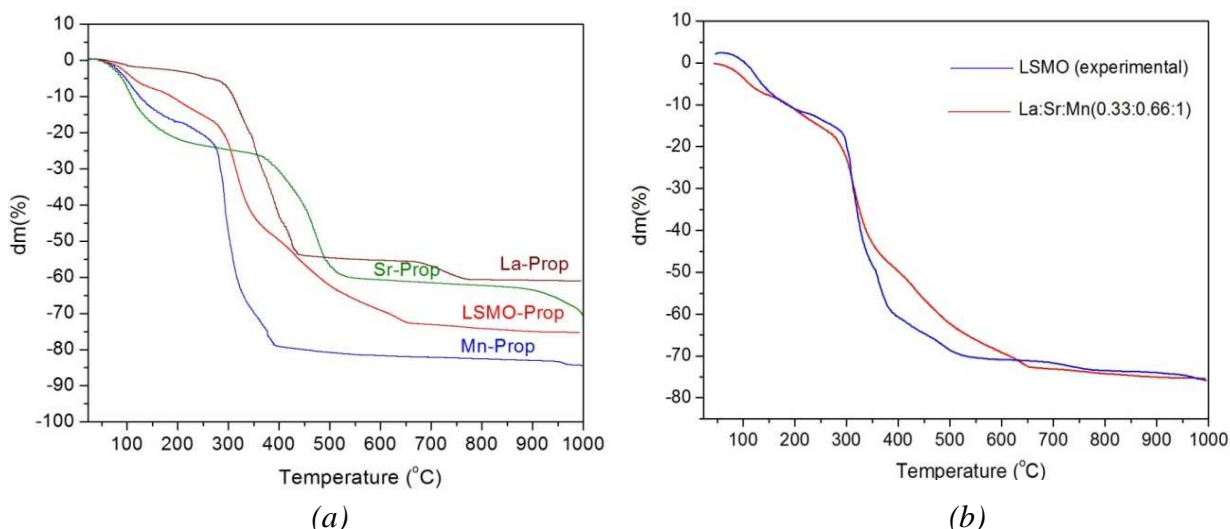


Figura 3.30 (a) Curbele TG pentru precursorii La-, Sr-, Mn- și a pulberii precursorare LSMO în aer; (b) Curbele TG experimental și teoretic (calculat pe baza stoechiometriei 0.66:0.33:1) pentru pulberea precursorare

Din analizele termice diferențiale (DTA) se observă că descompunerea pulberii precursorare de LSMO (Fig. 3.31) prezintă un peak exoterm larg (maximul peak-ului apare la 450 °C) spre deosebire de descompunerea precursorilor individuali care prezintă un peak exoterm cu un maxim la temperaturi diferite. Fiecare proces din curba DTA a pulberii precursorare corespunde descompunerii fiecărui precursor în parte.

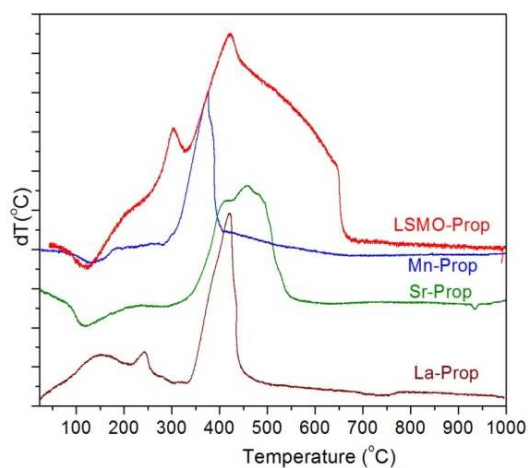


Figura 3.31 Curbele DTA pentru precursorii individuali (La-, Sr-, Mn) și pentru pulberea precursorare de LSMO, în aer

3.4.3 Caracterizarea prin spectroscopie FT-IR a soluției precursorare

Spectrul de vibrație în infraroșu (FT-IR) al soluției precursorare este prezentat în figura 3.32. Banda largă de la 3100 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere a legăturii O-H. Grupul de peak-uri de la 2980 și 2890 cm^{-1} corespund vibrațiilor legăturii C-H. Peak-ul de la 1710 cm^{-1}

este atribuit vibrației de întindere a legăturii C=O din acidul propionic. Acest mod de vibrație indică prezența acidului propionic liber, detectat chiar și după concentrarea la presiuni scăzute a soluției precursorare.

Benzile de la 1460 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1290 cm^{-1} ($\delta_s \text{CH}_2$) și 1070 cm^{-1} (COO^- vibrații de catenă) sunt atribuite propionaților și acidului propionic. La 1550 cm^{-1} și 1410 cm^{-1} au fost identificate vibrațiile asimetrice și, respectiv simetrice de întindere ale grupării COO^- care dovedesc coordinarea liganzilor de tip propionat. Benzile de vibrație situate la 934 , 643 și 493 cm^{-1} sunt caracteristice legaturilor Mn-O, Sr-O și La-O.

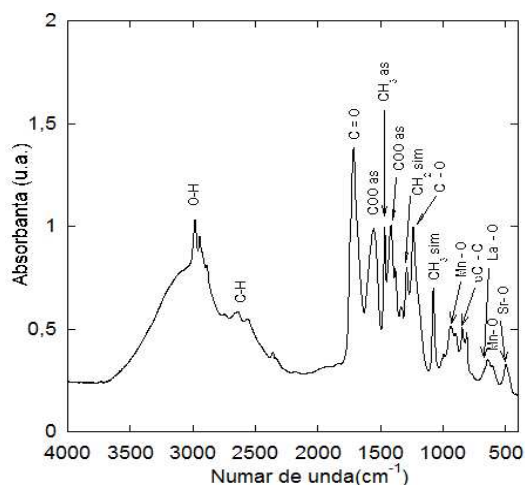


Figura 3.32 Spectrul FT-IR pentru soluția precursorare

3.5 Depunerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de LSMO pe substraturi monocristaline de $(100)\text{SrTiO}_3$

Pentru a obține filme epitaxiale de LSMO, soluția precursorare a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO_3 (STO). În acest subcapitol vom prezenta un model de creștere a filmelor epitaxiale de LSMO obținute prin depunerea chimică din soluție (CSD). Se va descrie pregătirea substraturilor monocristaline înainte de depunere pentru obținerea unei suprafețe optime, precum și influența calității suprafeței substraturilor asupra modului de creștere a filmelor epitaxiale de LSMO.

Se vor obține filme epitaxiale de LSMO pe substraturi monocristaline și se va stabili tratamentul optim în vederea realizării de filme epitaxiale cu proprietăți structurale și morfologice adecvate pentru utilizarea lor în arhitecturi supraconductoare. Optimizarea tratamentului termic s-a realizat în scopul obținerii unor filme epitaxiale continue, compacte

cu suprafețe lipsite de pori și cu rugozitate mică. Filme astfel obținute au fost caracterizate structural, morfologic, electric și magnetic.

3.5.1 Model de creștere a filmelor de LSMO

Pe baza rezultatelor obținute pe pulberile precursorilor individuali, precum și a pulberii precursoare se propune un model de creștere a filmelor de LSMO prezentat schematic în figura 3.33.

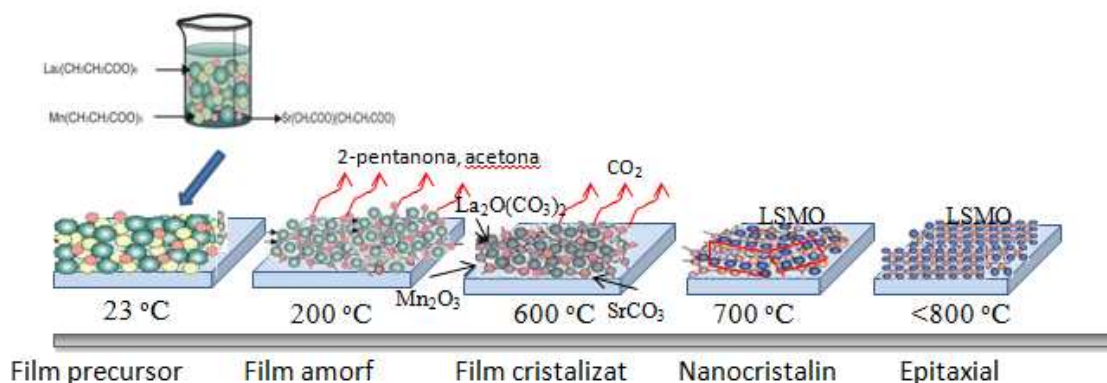


Figura 3.33 Succesiunea etapelor de formare a filmelor epitaxiale de LSMO

Din analizele TG-DTA rezultă ca temperatura minimă necesară pentru formarea compusului LSMO este de 700 °C, dar pentru creșterea filmelor epitaxiale, tratamentul termic trebuie să se realizeze la temperaturi de peste 800 °C când se obțin filme cu un grad ridicat de cristalizare și cu o compactitate bună.

Creșterea unui film cristalin prin procesul MOD (Metal Organic Deposition) are loc în două etape succesive: (i) În prima etapă se formează un film precursor amorf după arderea părții organice, apoi se formează un amestec de oxizi sau oxicarbonați ai cationilor prezenți în soluția precursoare. De asemenea, este posibilă descompunerea precursorilor direct în compusul final. Acesta implică într-o primă fază o reacție de oxidare cu formarea unor centri de nucleație la interfața dintre filmul precursor și substrat. (ii) În a doua etapă întreg filmul este cristalizat prin procesul de creștere a cristalitelor printr-un proces de coalescență pe centri de nucleație astfel formați la interfață [35].

Factorii de care depinde nucleația sunt: temperatura, presiunea de oxigen și energiile la interfața substrat/film. Pentru creșterea unui film oxidic epitaxial factorii care pot fi modificați sau optimizați sunt: temperatura, presiunea de oxigen și suprafața substratului.

Deoarece în cazul de față procesul de oxidare este o reacție eterogenă, presiunea de oxigen controlează doar indirect viteza de reacție - viteza de creștere depinde de viteza de oxidare pe unitatea de suprafață, mai degrabă decât de volum. Reacția se petrece la interfața substrat-film precursor. „Molecula” de reactant adsorbită este legată puternic de suprafață (chemisorbită) și are o comportare diferită de cea în stare liberă. Pentru ca reacția să aibă loc trebuie ca cel puțin unul dintre reactanți să fie adsorbit.

Creșterea filmelor prin CSD necesită presiuni mai mari de oxigen, prin urmare vitezele de creștere a filmelor oxidice sunt comparabile. Viteza de creșterea a cristalitelor poate fi limitată de difuzie, temperaturile fiind mai mari pentru a evita condiția de creștere limitată de transportul de masă, „mass-transport-limited” [36-37]. Acestea cristalizează strat cu strat, în comparație cu metodele chimice unde conversia are loc în masă [38].

Spre deosebire de CSD metodele fizice de depunere a filmelor oxidice subțiri, cum sunt pulverizarea catodică reactivă, ablaie laser necesită presiuni mai mici de oxigen deoarece forța motrice este mai mare și implică o viteză mai mare de creștere a filmelor

Pentru conversia filmului precursor de LSMO în stoichiometria 0.66:0.33:1 a ionilor metalici trebuie utilizate presiuni de oxigen. Trebuie remarcat faptul că oxigenul din precursorii organici este de obicei consumat de carbonul prezent în catenele compușilor organici și nu este suficient pentru a oxida cationii. Mai mult decât atât, conținutul de oxigen poate să fie insuficient, astfel încât carbonul poate lua oxigen din mediul ambiant pentru a fi complet oxidat și eliminat din film [39].

3.5.2 Pregătirea și caracterizarea morfologică a substratului monocristalin de SrTiO_3

Pentru creșterea de filme epitaxiale de LSMO s-au folosit substraturi monocristaline de SrTiO_3 (STO), cu proprietăți fizice și chimice adecvate și cu consecințe minime asupra contaminării filmelor subțiri. Ele acționează ca template pentru creșterea epitaxială și sunt esențiale pentru calitatea structurilor multistrat cu proprietăți prestabilite.

În ultimele decenii s-au depus eforturi considerabile pentru a studia suprafețele substraturilor și pentru a îmbunătăți calitatea suprafeței în vederea unui control mai bun al morfologiei filmelor, precum și pentru o mai bună înțelegere a procesului de creștere a filmelor subțiri [40-41]. Alegerea substratului trebuie să se facă ținând cont de compatibilitatea dintre caracteristicile structurale ale sistemului substrat-film [42].

Substraturile monocristaline de STO sunt folosite cu succes la depunerea filmelor epitaxiale. Cele mai bune proprietăți și cele mai reproductibile filme au fost obținute pe substraturi de (100)STO. Această comportare se datorează potrivirii parametrilor de rețea cu materialele de tip perovskit. Principalul dezavantaj al STO este constanta dielectrică mare (1500 la temperaturi peste 573 K și peste 18000 la 4,2 K).

Structura cristalină a substratului de STO este de tip perovskit ABO_3 (rețea cubică) cu un parametru de rețea de 3.905 Å (Fig. 3.34a). Celula elementară este alcătuită din ioni de titan situați în vârfurile cubului și ioni de stronțiu în centrul cubului.

Ionii de titan sunt coordinați de șase ioni de oxigen care constituie un octaedru, iar ionii de oxigen se află la mijlocul laturii celulei. Pentru STO cele două orientări posibile (100) sau (010) ale planelor cristalografice se pot realiza prin planele cristaline de SrO și TiO_2 de la suprafață, care din punct de vedere electric sunt neutre.

Planele de SrO și de TiO_2 sunt reprezentate grafic în figura 3.34(b). Astfel, în funcție de condițiile tratamentului termic, pe suprafață se pot regăsi plane de SrO și TiO_2 sau o combinație a celor două [43-44].

Înainte de depunere substraturile monocristaline de STO au fost pregătite în trei etape.

În prima etapă substraturile au fost ultrasonate în apă deionizată pentru a se forma la suprafață plane cu legături Sr-OH, iar ulterior uscate în flux de azot.

În a doua etapă substraturile au fost ultrasonate timp de 15 secunde într-o soluție de HF și NH_4OH având un pH=5.5. Se obține astfel la suprafață plane terasate de TiO_2 ca urmare a dizolvării ionilor de stronțiu. Aceste terase apar datorită faptului că inițial tăierea substraturilor monocristaline de STO se face sub un anumit unghi și HF dizolvă preferențial ionii de stronțiu de la suprafață după cum este prezentat în modelul din figura 3.35(a).

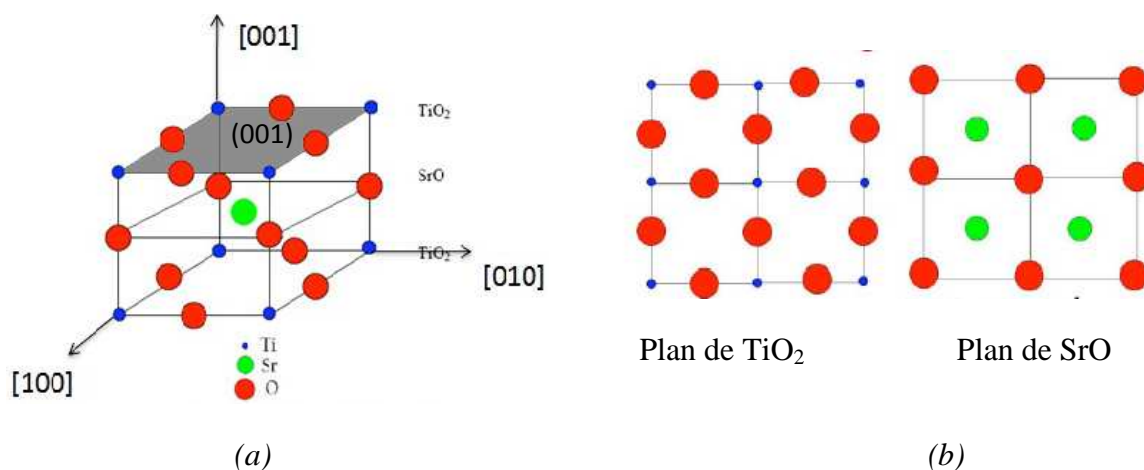


Figura 3.34 (a) Structura de tip perovskit a STO și reprezentarea planelor atomice (TiO_2 și SrO) de la suprafață (b)

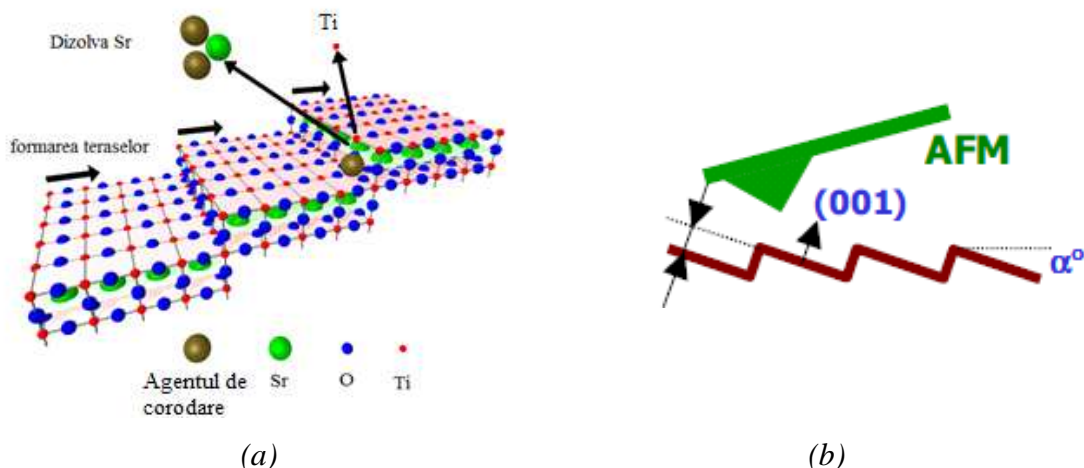


Figura 3.35 (a) Reprezentarea schematica a teraselor $(100)\text{SrTiO}_3$ și procesul de corodare chimică, (b) Modul de analiză a teraselor cu ajutorul microscopului de forță atomică

În a treia etapă, substraturile de STO au fost supuse unui tratament termic în atmosferă de O_2 la temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$, cu un palier de 12 minute. S-a obținut în final o suprafață plană terasată. Prin tratamentul termic în oxigen al substraturilor se refac planele atomice care sunt terminate de Ti prin asigurarea unei suprafețe terasate, fără plane de Sr sau impurități.

Prin aceste tratamente ionii de la suprafață se rearanjează, prin difuzie sau desorbție. Aceste procese continua până când suprafața atinge nivele energetice minime. Pentru planele (100) structura de echilibru este separată prin trepte de înălțime $(n + \frac{1}{2}) \cdot a$, unde „a” este parametrul de rețea și $n = 1/2, 1, 3/2, 2$.

Caracterizarea morfologică a substraturilor după tratamentul termic s-a realizat prin microscopie de forță atomică, imaginile fiind prezentate în figura 3.36(a). Suprafața prezintă o rugozitate de 0.3 nm . Din profilul imaginilor AFM (Fig.3.36b) se poate observa o periodicitate a teraselor.

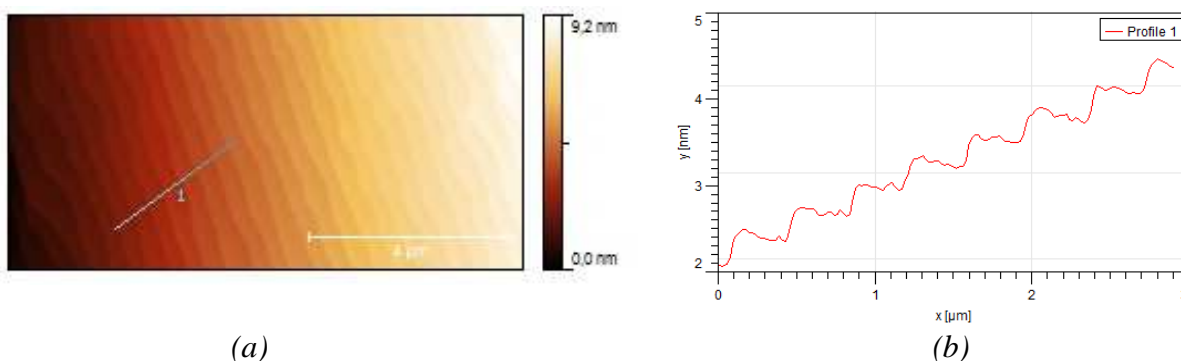


Figura 3.36 (a)Imagina AFM a suprafeței substratului după tratamentul termic; (b) profilul imaginii

3.5.3 Influența substratului asupra creșterii filmelor epitaxiale de LSMO

Un rol determinant pentru creșterea epitaxială a filmelor subțiri este compatibilitatea structurală dintre substrat și film. Lipsa ei cauzează diferite tensiuni la nivelul filmului datorită diferenței, parametrilor reticulari între substrat și materialul care se dorește a fi depus [9]. Creșterea epitaxială este posibilă numai dacă nepotrivirea relativă δ dintre substrat (STO) și film (LSMO) îndeplinește condiția:

$$\delta = \frac{a_{STO} - a_{LSMO}}{a_{STO}} = 0.8 < 10\% \quad (3.16)$$

Tensiunea dintre filmul de LSMO și substratul monocristalin STO este 0.8 % [45]. În general tensiunea este un mod elastic, prin apariția unei deformări a structurii cristaline în plan induce și o deformare a celulei elementare în afara planului cristalin. Dacă $a_{sub.} > a_{film}$, $\delta > 0$ (Fig. 3.37), rezultă o tensiune în plan (întindere), dar în afara planului este sub compresie.

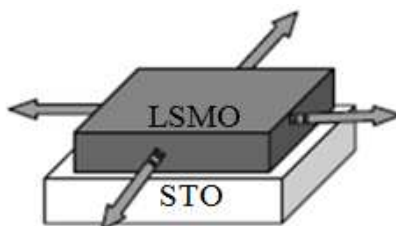


Figura 3.37 Tensiunile induse de substrat (dilatare $\delta > 0$)

Acomodarea în care LSMO (structură de tip perosckit) își acomodează structura cristalină la structura substratului de tip perovskitică (STO) se datorează diferenței dintre parametrii reticulari. Acomodarea se face în principal prin utilizarea gradelor interne de libertate a structurii cubice și anume prin rotirea octaedrilor MnO_6 sau prin mici modificări ale lungimilor legăturilor Mn-O, ceea ce conduce la deformarea structurii [46].

3.5.4 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de LSMO

Soluția de depunere concentrată ($c = 0.4M$), obținută în prealabil, a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de STO la turații de 3000 rot/min timp de 60 secunde.

Pentru a obține filme epitaxiale de LSMO filmul crud, fără o uscare prealabilă, a fost supus unor tratamente termice în aer și în oxigen. Pe baza analizelor termice (TG-DTA) s-a

stabilit tratamentul termic optim pentru creșterea epitaxială a filmelor de LSMO. În figura 3.38 este prezentată diagrama de tratament termic a filmelor epitaxiale de LSMO.

Inițial, tratamentul termic s-a realizat până la $500\text{ }^\circ\text{C}$ cu o viteză de creștere a temperaturii de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Din analizele termice TG-DTA efectuate pe pulberea precursoră, până la această temperatură ($500\text{ }^\circ\text{C}$) s-a observat o pierdere burscă de masă prin eliberarea părții organice. S-a optat pentru o viteză mică de încălzire pentru ca descompunerea gelului precursor să se realizeze lent, fără a genera fisuri și porozitate în film.

Pentru cristalizare și creștere orientată (epitaxială) filmele precursore s-au tratat termic la diverse temperaturi cuprinse în intervalul de temperatură de $800 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ cu o viteză de încălzire, de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, după care au fost răcite la temperatura camerei cu aceeași viteză de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

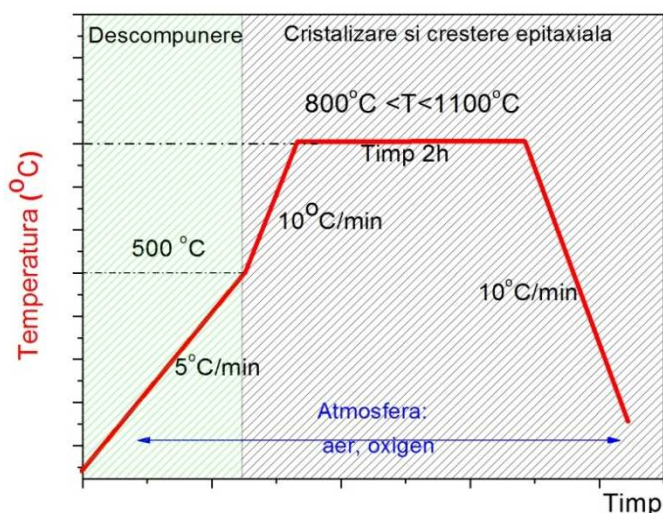


Figura 3.38 Diagrama de tratament termic pentru a obține filme epitaxiale de LSMO

3.5.4.1 Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor de LSMO

Pentru a studia influența atmosferei din timpul tratamentului termic asupra creșterii filmelor epitaxiale de LSMO s-a utilizat aer și atmosferă de oxigen uscat.

a. Influența atmosferei asupra creșterii filmelor de LSMO – tratament termic în aer

Caracterizarea structurală a filmelor tratate în aer în intervalul de temperatură de $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$ s-a efectuat prin difracție de raze X de înaltă rezoluție (HR-XRD). Difractogramele $\theta-2\theta$ (Fig. 3.39) pentru filmele de LSMO crescute pe STO prezintă numai maximele

corespunzătoare planelor (001), indicând faptul că filmele prezintă un grad avansat de orientare (epitaxie). Acest fapt se datorează, în principal, compatibilității cristaline a LSMO cu substratul de STO și aplicarea unui tratament termic adecvat.

Pentru filmele tratate termic în aer se observă o deplasare a maximului peak-ului (002)LSMO spre o valoare 2θ mai mare odată cu creșterea temperaturii de cristalizare (Fig. 3.40 a). Acest fapt se datorează încorporării oxigenului în timpul tratamentului termic. Reducerea parametrului de rețea din afara planului în funcție de temperatura tratamentului termic a fost evidențiată anterior la creșterea filmelor epitaxiale de LSMO pe substrat de STO [47].

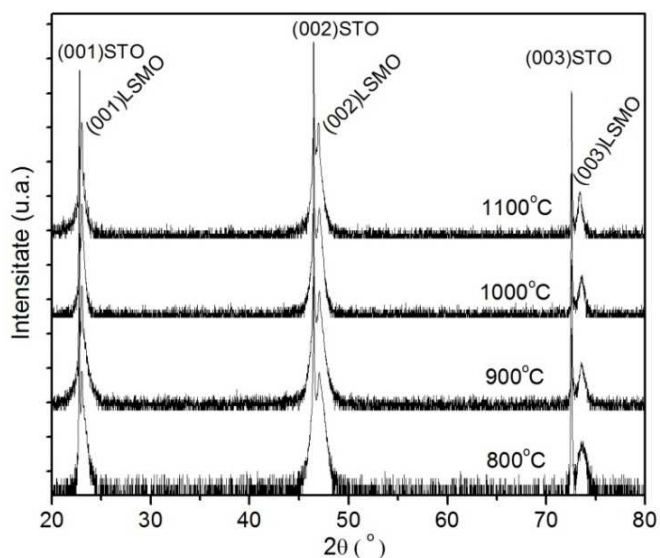


Figura 3.39 Difractogramele de raze X ale filmelor de LSMO crescute epitaxial pe (100) STO, tratate termic în aer la diverse temperaturi (800-1100°C)

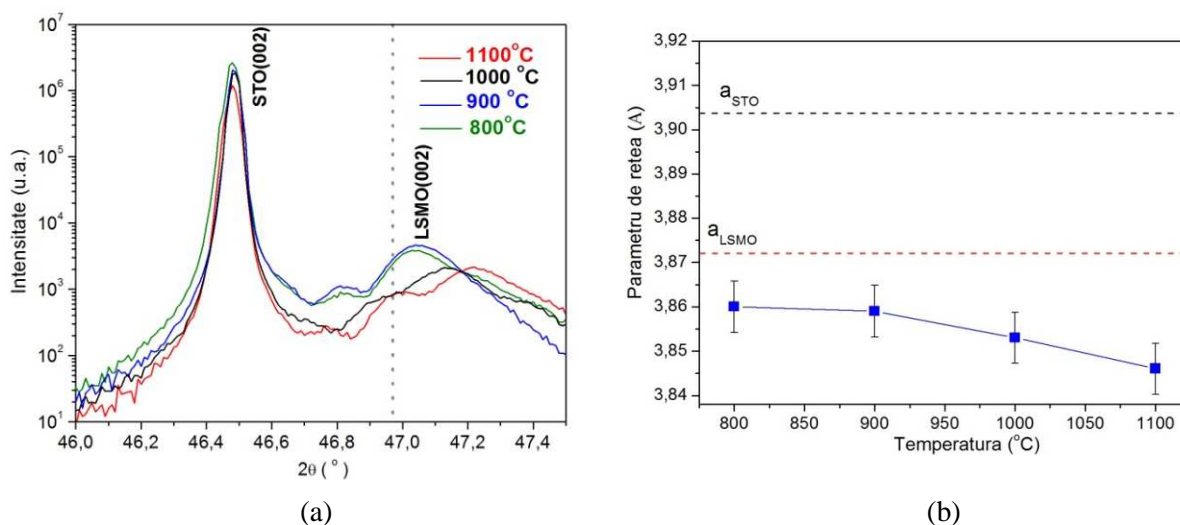


Figura 3.40 (a) Evoluția peak-ului (002) LSMO - linia punctată corespunde poziției (002) la LSMO_{masiv}; (b) Evoluția parametrului de rețea, a , în afara planului, în funcție de temperatura de cristalizare

S-a demonstrat faptul că în timpul creșterii epitaxiale parametrii structurali ai filmelor subțiri de LSMO sunt puternic influențați de o serie de factori [48]. Așa cum s-a amintit, unul dintre ei este substratul folosit pentru creșterea filmului, care, din cauza diferenței parametrilor reticulari dintre acesta și materialul care se dorește a fi depus, cauzează tensiuni la nivelul filmului. Acest fenomen apare datorită faptului că filmul încearcă să își adapteze parametrii de rețea la cei ai substratului monocristalin. De exemplu, în cazul filmelor depuse pe substraturi de MgO, care au un parametru de rețea mai mare ($a = 0.42 \text{ \AA}$) decât cel al filmelor de LSMO cu 8%, are loc la întinderea rețelei acestuia datorită parametrului reticular mai mic, în timp ce filmele crescute pe STO au constantă de rețea mai apropiată, determină întinderea rețelei LSMO cu 0.41%.

Pe lângă aceste deformări ale rețelei induse de substrat, conținutul de oxigen din film, strâns legat de atmosfera din timpul tratamentului termic, în speță de presiunea de oxigen, afectează puternic rețeaua cristalină a filmelor de LSMO, așa cum se prezintă în figura 3.41

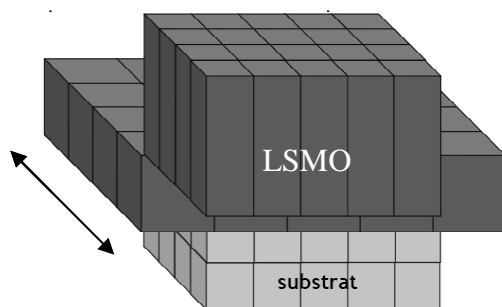


Figura 3.41 Reprezentarea schematică a filmului de LSMO, comprimat în plan (ca și consecință a creșterii parametrului de rețea în afara planului)

Du și colaboratorii [49] au arătat că la temperaturi mari de tratament termic absorbția oxigenului este facilitată, permițând creșterea procentului de ioni $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, ceea ce determină o scădere a parametrului de rețea în afara planului datorită razei ionice mai mici a Mn^{4+} . Razele ionilor sunt diferite: ionul de Mn^{3+} are raza ionică de 0.07 nm, în timp ce ionul de Mn^{4+} are o raza ionică de 0,05 nm [50]. Pe de altă parte, absorbția ionilor de oxigen determină creșterea parametrului de rețea în plan. Cele două efecte sunt concurente, dar primul domină, conducând la o scădere a parametrului de rețea în afara planului (Fig. 3.40b).

Un alt efect al creșterii temperaturii de cristalizare este legat de curba de distribuție a unghiului din afara planului. Gradul de epitaxie este dat de eroarea standard a curbei de distribuție a cristalitelor în funcție de unghiul ω dintre normala la suprafața substratului și normala la planul cristalin (002) a filmului crescut epitaxial. Pentru a determina curba de

distribuție s-a efectuat o scanare de tip ω în jurul maximului peak-ului de difracție corespunzător planului (002) al filmului de LSMO. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în figura 3.42(a).

Așa cum reiese din figura 3.42(a), lățimea la semiînălțime (FWHM-Full-Width-Half-Maximum) a curbei obținute prin scanare de tip ω în jurul maximului peak-ului de difracție corespunzător planului (002) scade de la 0.84° la 0.08° pe măsură ce temperatura de tratament termic crește. Aceste valori sunt comparabile cu cele observate în creșterea filmelor epitaxiale de LSMO depuse prin metode fizice (depunerea prin ablaie laser) [51-52].

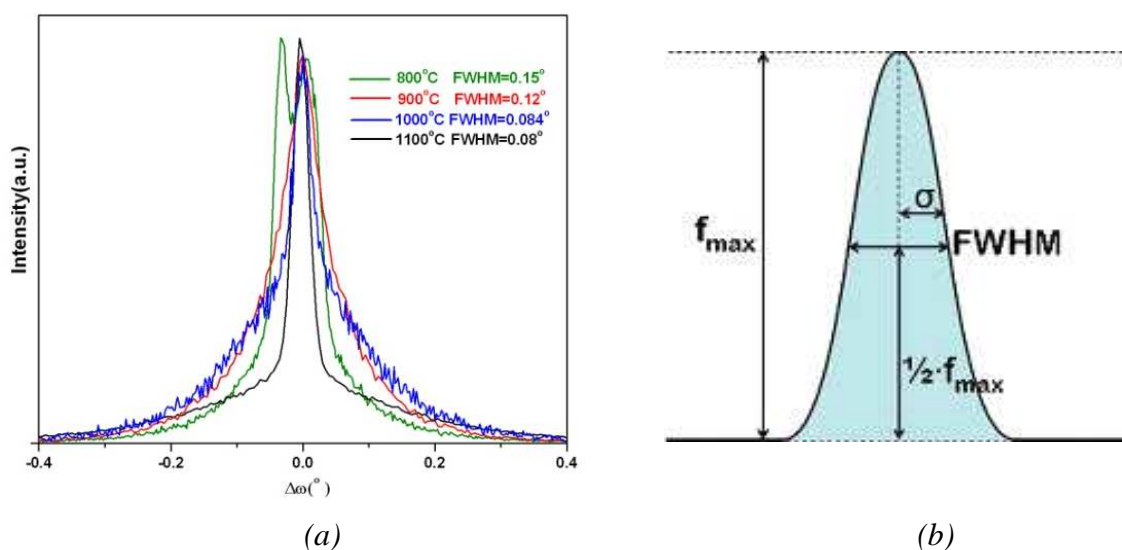


Figura 3.42 (a) Lățimea la semiînălțime (FWHM) a peak-ului (002) LSMO; (b) Modul de calcul al FWHM

Caracterizarea morfologică a filmelor a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microscopie de forță atomică (AFM). Evoluția morfologiei filmelor tratate în aer la diferite temperaturi de cristalizare a fost analizată cu ajutorul microsopului electronic de baleiaj.

Din imaginile SEM prezentate în figura 3.43 se poate observa că la o temperatura de creștere a filmului de 800°C cristalitele sunt mai mici și nu au o geometrie foarte bine definită. Odată cu creșterea temperaturii ($900 - 1100^\circ\text{C}$) cristalitele devin mai mari și prezintă forme ascuțite, indicând o creștere a gradului de cristalizare a filmului. Acest fapt este demonstrat și din imaginile de microscopie de forță atomică (AFM) prezentate în figura 3.44.

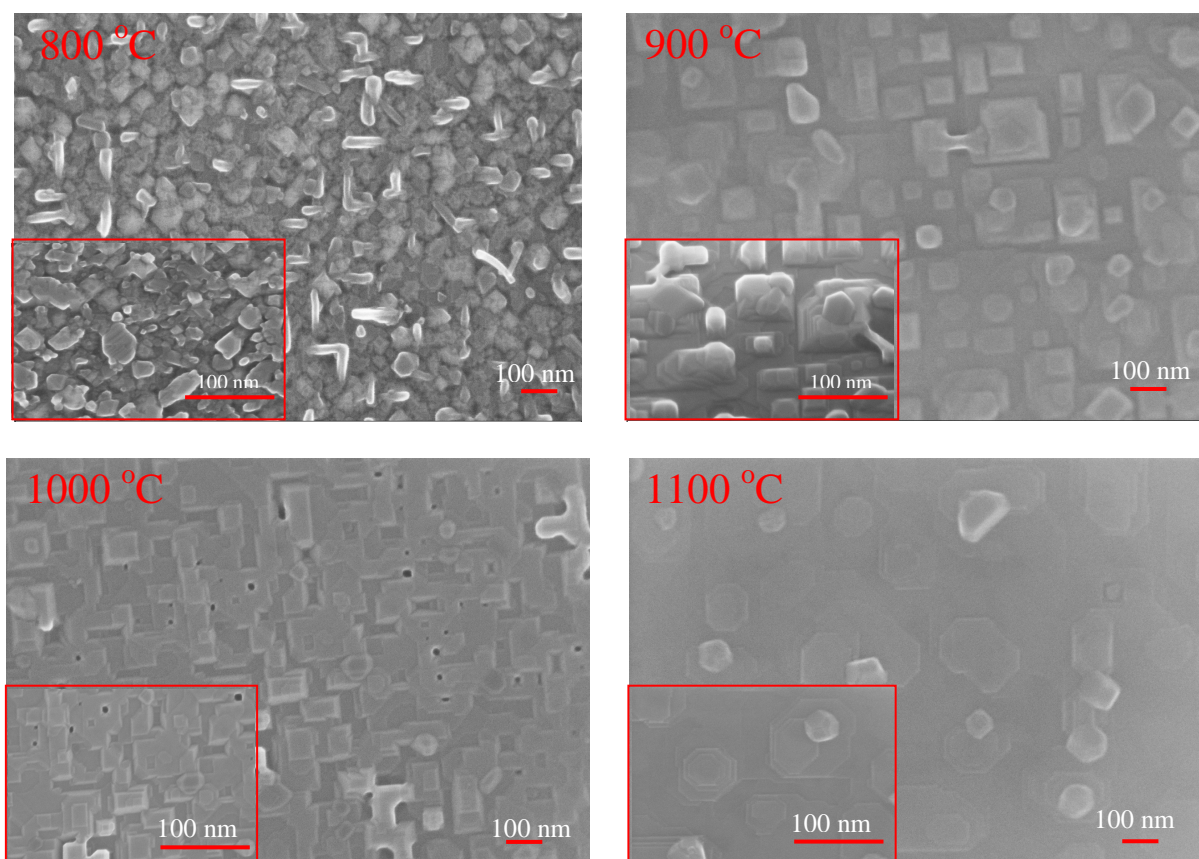


Figura 3.43 Microfotografii SEM pentru filmele de LSMO/STO tratate în aer în intervalul de temperatură de 800 °C și 1100 °C

Asa cum se poate observa din imaginile AFM, filmul crescut la 800 °C este format din cristalite relativ mici și, într-o oarecare măsură, independente. Aceste caracteristici morfologice pot fi atribuite faptului ca la o temperatură de tratament termic relativ scăzută, cum este aceea de 800 °C, mobilitatea atomilor de pe suprafața substratului este scăzută, ceea ce determină un mod de creștere în care este favorizată formarea de aglomerări de tip cluster.

La creșterea temperaturii de cristalizare (900 °C), suprafața filmului evoluează astfel încât formațiunile de tip cluster își măresc dimensiunile și devin interconectate, acest fapt a fost observat și din analizele SEM. Interconectarea formațiunilor nu este continuă, astfel încât se pot observa pori neuniform distribuiți pe suprafața filmului.

Prezența acestor pori reprezintă un indiciu asupra modului de creștere a filmelor epitaxiale de LSMO studiat mai în detaliu de către Stranski-Krastanov, Frank-van der Merwe și Volmer-Weber [53-55]. Este un mod de creștere combinat strat cu strat și creștere de insule, sau Volmer-Weber, adică o creștere de tip insular cu cristalite aflate în coalescență [56].

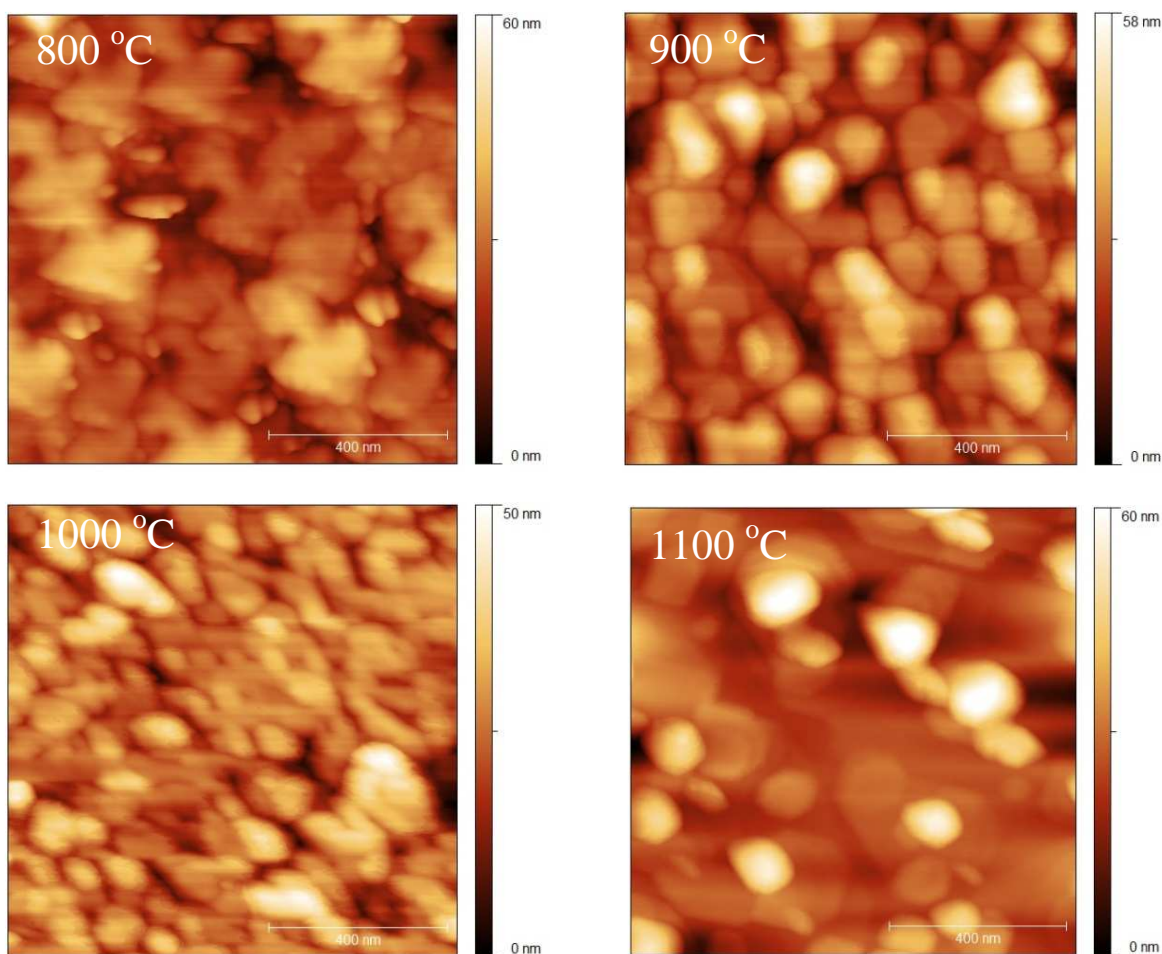


Figura 3.44 Imaginile AFM pentru filmele de LSMO/STO tratate în aer la temperaturile de 800 - 1100 °C

La creșterea în continuare a temperaturii, la 1000 °C, respectiv 1100 °C, dimensiunea cristalitelor crește, mai ales pentru filmul tratat termic la temperatura de 1100 °C. În același timp se observă scăderea numărului de pori prezenți pe suprafața filmului. Rugozitatea suprafeței crește de la 7.2 nm pentru filmele tratate termic la 800 °C la 11.8 nm pentru filmele tratate termic la 1100 °C.

Prezența porilor în filmele epitaxiale de LSMO demonstrează acomodarea dislocațiilor, care este un factor important în creșterea 3D a cristalitelor pe suprafața filmelor. Creșterea 2D și 3D sunt reprezentate schematic în figura 3.45. Dislocațiile apar pentru a reduce energia de deformare care este cauzată de diferența dintre parametrii de rețea ai filmului de LSMO și ai substratului. Grosimea de la care este inițiat procesul de nucleere tip insulă, numită grosime critică (HC), este puternic dependentă de neconcordanța dintre parametrul de rețea al filmului și al substratului. Valorile HC pot varia de la un singur strat de acoperire până la o grosime de mai multe straturi. Un alt motiv pentru apariția de cristalite la suprafața filmului sunt temperaturile de tratament termic relativ ridicate.

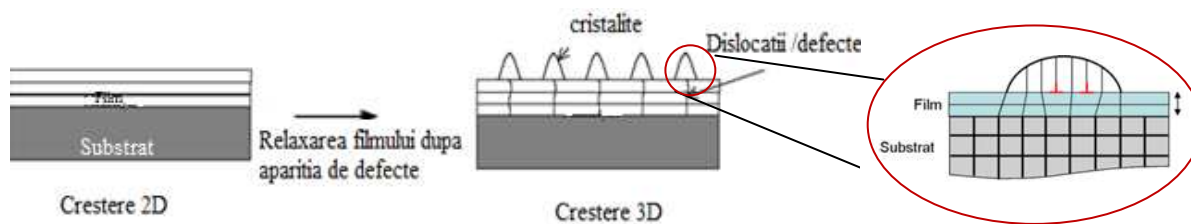


Figura 3.45 Reprezentarea schematică a mecanismului 2D-3D de creștere a filmului de LSMO

Pentru a studia evoluția dimensiunilor cristalitelor filmelor de LSMO în funcție de temperatura de cristalizare s-a aplicat o metodă numerică de determinare a dimensiunilor cristalitelor, stabilind un prag de înălțime, *thresholding* (Fig 3.46a). Dimensiunea cristalitelor este o mărime care reflectă cel mai bine evoluția morfologiei filmelor în funcție de temperatură. Menționăm faptul că această metodă este implementată în programul de analiză a imaginilor AFM utilizat.

Se poate observa că suprafața medie a cristalitelor crește odată cu creșterea temperaturii de cristalizare (Fig. 3.46b). Acest comportament poate fi atribuit faptului că la creșterea temperaturii, un număr mai mare de cristalite nuclează pe suprafața filmului, rezultând o distribuție mai largă a dimensiunilor acestora.

Din imaginile AFM s-a calculat distanța dintre cel mai înalt și, respectiv, cel mai jos punct din cadrul unei linii analizate (peak-to-valley), această distribuție fiind de aproximativ 15 nm pentru filmele tratate termic la 800 °C și, respectiv, de 40 nm pentru cele tratate termic la 1100 °C.

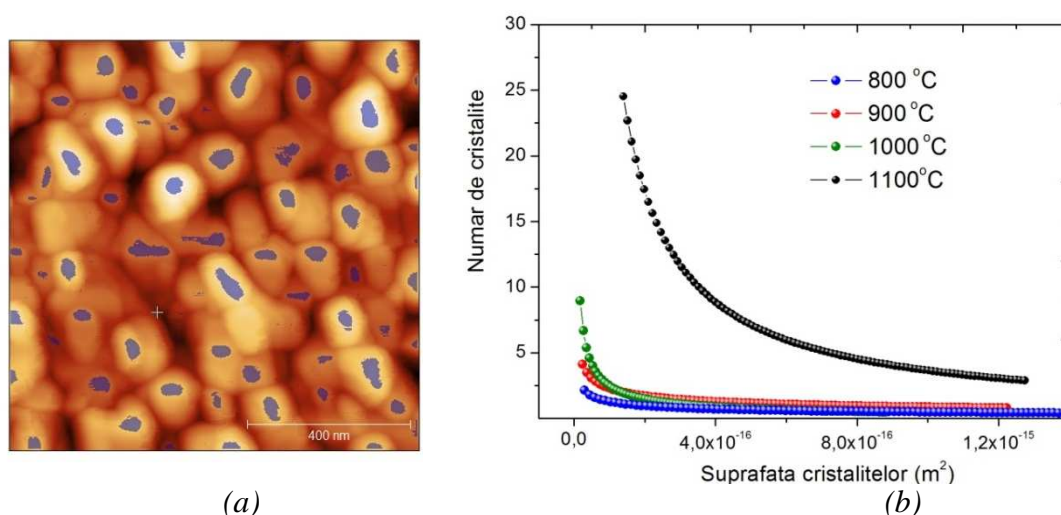


Figura 3.46 (a) Determinarea cristalitelor prin metoda „thresholding”; (b) Evoluția ariilor cristalitelor în funcție de temperatura de cristalizare

Comparând cele două metode de analiză a morfologiei suprafețelor, SEM și AFM prelevate la aceeași mărire, se poate observa modul de creștere a cristalitelor de pe suprafața

filmelor epitaxiale de LSMO. Din imaginea SEM a unui film de LSMO tratat termic la 1100 °C (Fig. 3.43) se pot observa creșterea în spirală a acestora. Din imaginea AFM (Fig. 3.47a) și din profilul imaginii AFM (Fig. 3.47b) s-a determinat înălțimea unei spirale. Din profilul imaginii se poate observa că înălțimea unei spirale este de proximativ 2 nm. Acest fapt demonstrează buna concordanță a celor două metode de analiză a morfologiei.

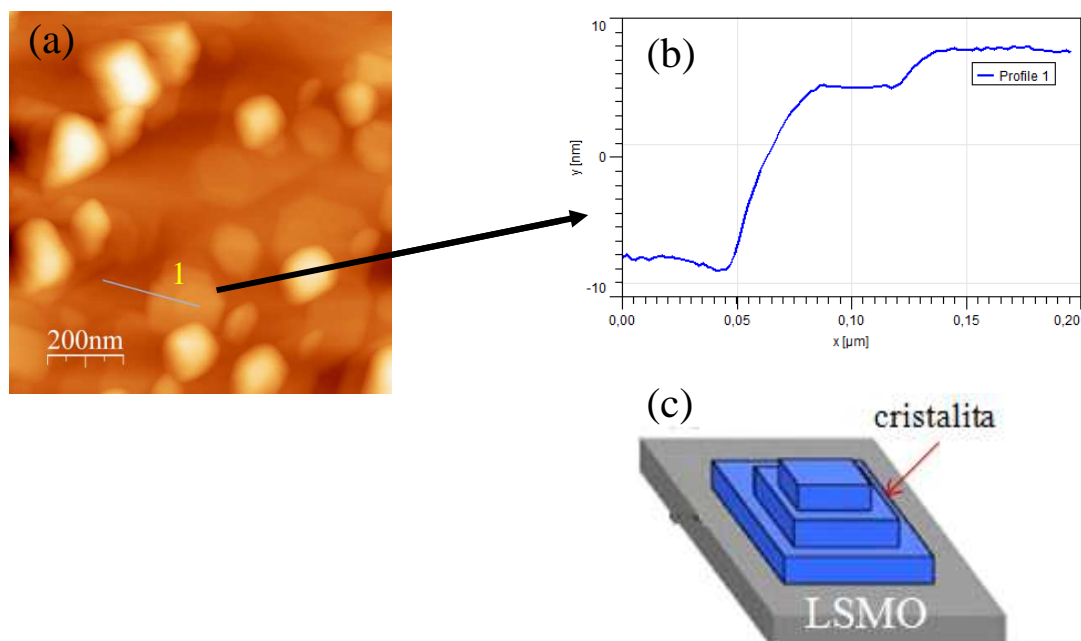


Figura 3.47 (a) Imagine AFM ;(b) profilul imaginii AFM ; (c) reprezentarea schematică a nanoinsulelor terasate a filmelor de LSMO tratate la 1100°C

Grosimea filmelor de LSMO s-a determinat cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj prin măsurarea secțiunii transversale a filmului de LSMO. Filmul tratat termic la 1100 °C (Fig 3.48) are o grosime de 497 nm. Din analiza secțiunii transversale se poate observa că filmul epitaxial de LSMO este compact, porozitatea fiind foarte redusă.

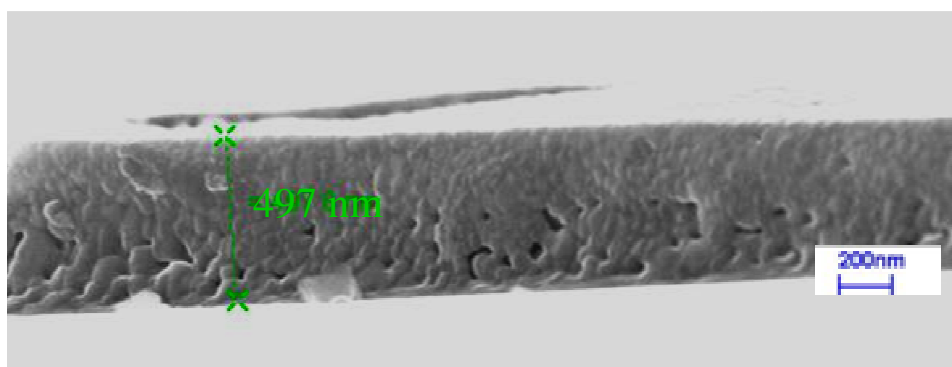


Figura 3.48 Grosimea determinată prin microscopie electronică de baleiaj pentru filmul tratat la 1100 °C

b. Rolul atmosferei asupra creșterii filmelor de LSMO – tratament termic în oxigen

Difractograma θ - 2θ (Fig. 3.49) pentru filmele de LSMO crescute în atmosferă de oxigen prezintă, de asemenea, numai maximele peak-urilor (001), indicând faptul că filmele au crescut epitaxial. Poziția peak-ului de difracție corespunzător planului (002) a LSMO este foarte apropiat de valoare teoretică pentru masiv și nu își schimbă radical poziția în funcție de temperatura de cristalizare (Fig. 3.50a). Aceasta indică faptul că filmele sunt mult mai relaxate din punct de vedere structural decât filmele crescute în aer și oxigenul este absorbit încă de la temperaturi joase [57].

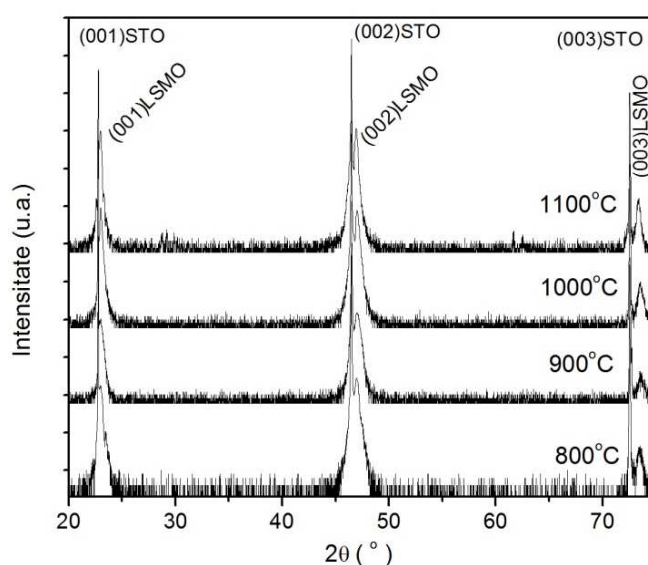


Figura 3.49 Difractograma de raze X a filmului de LSMO crescut epitaxial pe (001) STO, tratat termic în oxigen la diverse temperaturi (800-1100 °C)

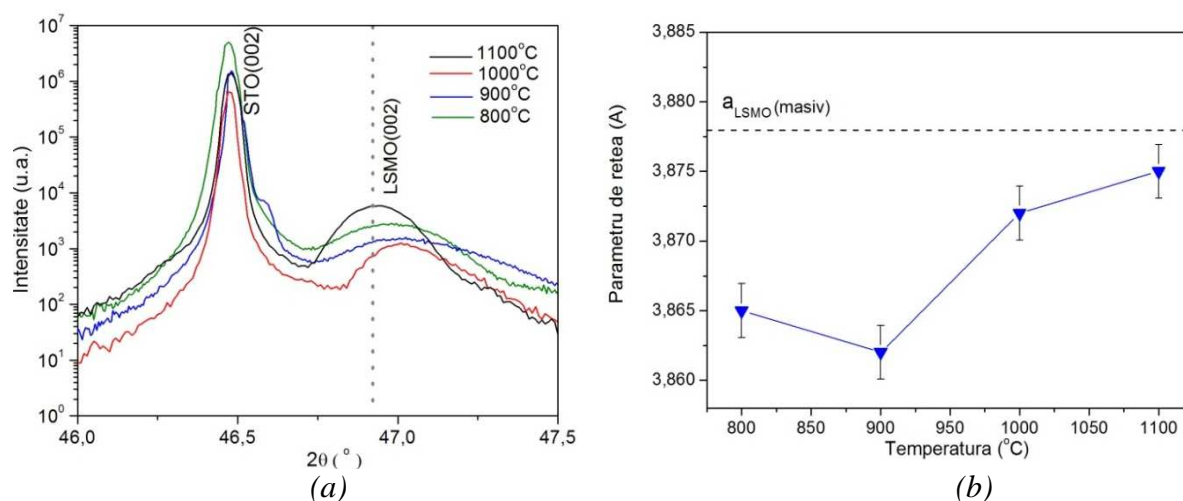


Figura 3.50 (a) Evoluția peak-ului (002) LSMO - linia punctată corespunde poziției (002) la masiv; (b) Variația cu temperatura a parametrului de rețea

Din variația parametrului de rețea cu temperatura (Fig. 3.50b) se poate observa că pentru temperatura de 1100 °C valoarea parametrului de rețea se apropie de cea teoretică determinată pentru masiv.

Aceste rezultate, conduc la concluzia că filmul este relaxat și energia necesară pentru tensionarea rețelei este mai mică decât energia pentru formarea de dislocații în structură. În ceea ce privește distribuția în afara planului a cristalitelor filmului, lățimea la semiînălțime a peak-ului (002) LSMO (Fig. 3.51) este mai mică pentru filmul tratat termic la 1100 °C (FWHM=0.043°) decât pentru filmul tratat termic la 800 °C (FWHM=0.075°), indicând un grad ridicat de cristalizare a filmelor tratate la temperaturi mai mari.

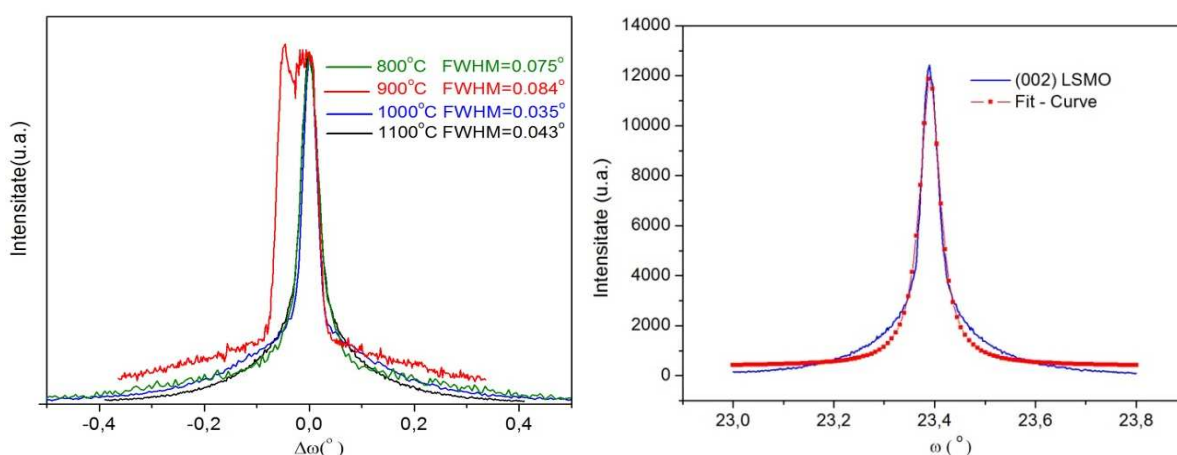


Figura 3.51(a) Lățimea la semiînălțime (FWHM) a peak-ului (002) LSMO; (b) Exemplu de fitare a peak-ului de (002) LSMO tratat la 1100 °C

La fel ca și în cazul filmelor tratate în aer, cristalitele evoluează de la dimensiuni mici, nu foarte bine definite la temperatura de 800 °C, la cristalite mari, bine definite la temperatura de 1100 °C. Imaginile de microscopie de forță atomică sunt prezentate în figura 3.52. Rugozitatea prezintă valori mici de 3 nm și 2 nm corespunzătoare temperaturilor de 800 °C și, respectiv, de 900 °C de tratament termic a filmelor și valori mai mari de 11.19 nm și 13.4 nm pentru filmele tratate la temperaturi de 1000-1100 °C. Aceste valori pot fi asociate cu o cristalizare mai avansată și cu creșterea dimensiunii cristalitelor la temperaturi mari. Acest fapt a fost confirmat și de studiile efectuate prin difracție de raze X.

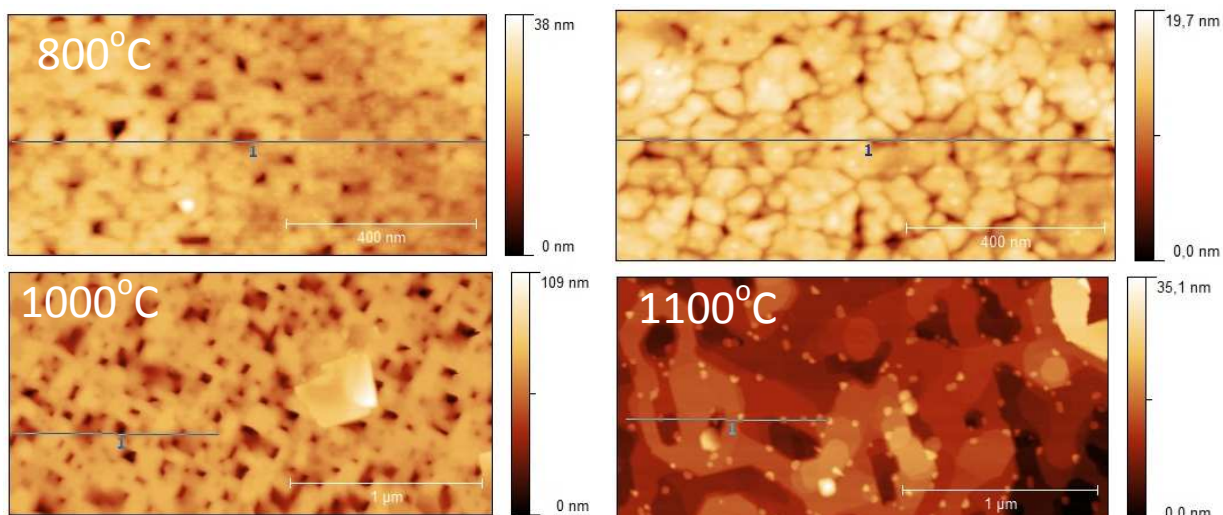


Figura 3.52 Imagini AFM pentru filmele de LSMO/STO tratate termic în oxigen la temperaturile de 800 °C și 1100 °C la diverse mărimi

Așa cum este de așteptat, dimensiunea cristalitelor variază în funcție de temperatură. Odată cu creșterea temperaturii cristalitele cresc în dimensiune și gradul de coalescență crește, ceea ce conduce la o suprafață a filmului cu cristalite mari. Datorită coalescenței foarte bune pentru filmele tratate termic la 1100 °C distanța dintre cel mai mic peak și cel mai mare peak (peak to valley) scade foarte mult în comparație cu filmele crescute la temperatura de 1000 °C, așa cum se poate observa din profilul imaginii AFM prezentate în figura 3.53(b).

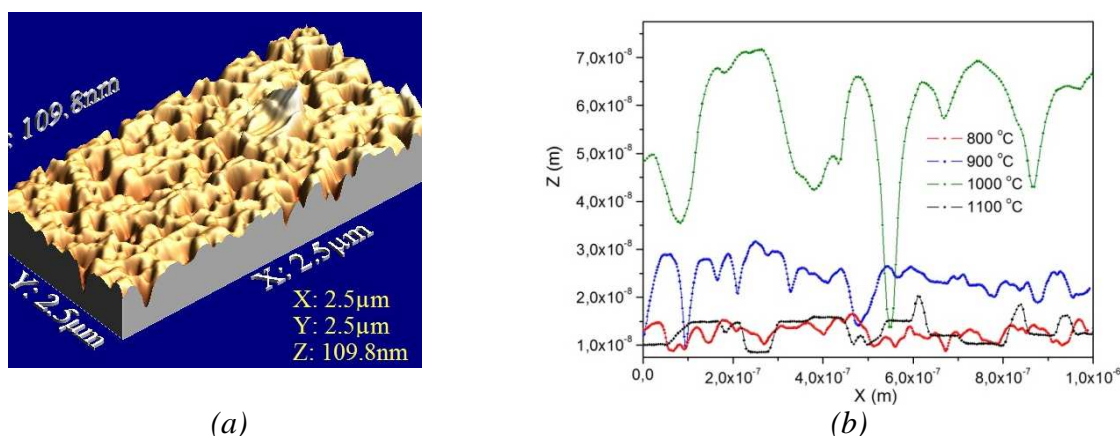


Figura 3.53 (a) Imaginea 3D a filmului de LSMO tratat termic în oxigen la temperatura de 1000 °C; (b) Profilul imaginilor AFM de la figura 3.54 realizată pe o lungime de 1 μm

Aceasta poate indica o relaxare structurală a filmelor crescute în O_2 care au fost atinse de acomodarea dislocațiilor prin apariția de pori pe suprafața filmelor. Acești pori au fost identificați și din analizele SEM pe filmul tratat termic la temperatura 1100 °C (Fig. 3.54).

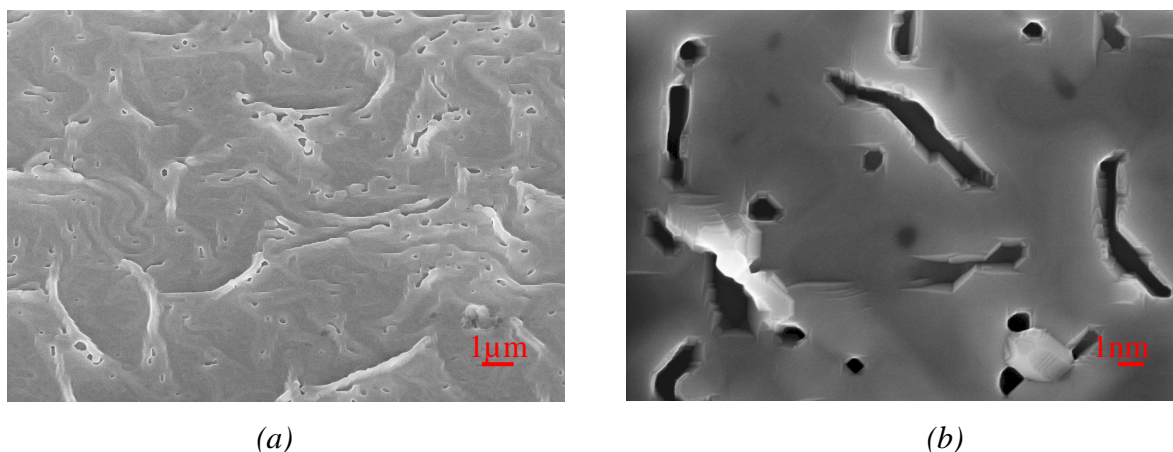


Figura 3.54 Imaginile SEM pentru filmele tratate termic în oxigen la temperatura de 1100°C la diferite mărimi (a) 25 KX, (b) 100KX

Pentru a estima numărul de pori de pe suprafața filmelor de LSMO folosindu-se imaginile AFM s-a aplicat o metodă numerică de calcul numită „flooding” (Fig. 3.55a), această metodă este implementată în programul VSxM 4 [58].

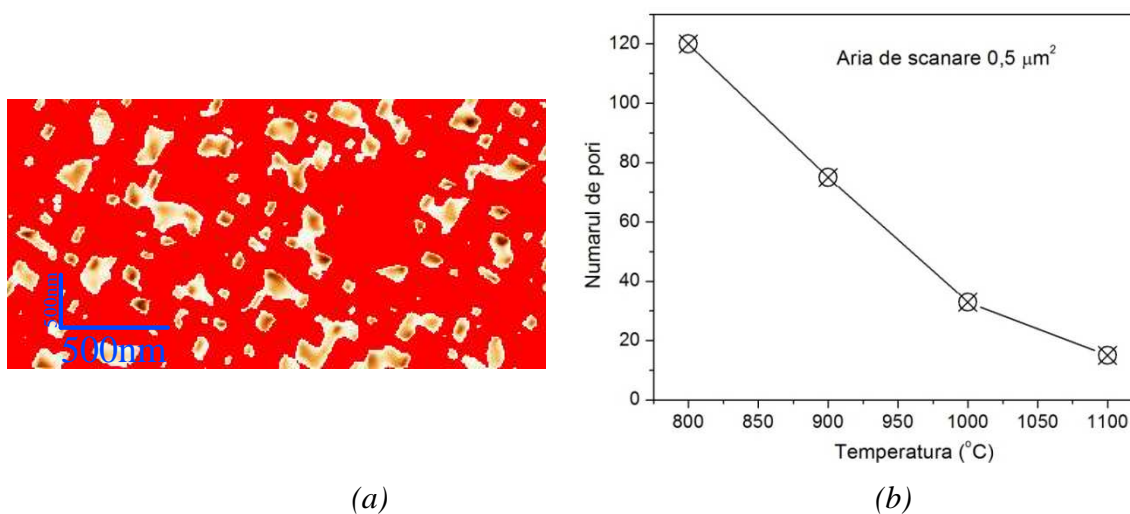


Figura 3.55 (a) Determinarea numărului de pori prin metoda „flooding”; (b) Evoluția numărului de pori pe o anumită arie de scanare

Odată cu creșterea temperaturii, numărul de pori scade pe o anumită suprafață de $0.5 \mu\text{m}^2$ prezentată în figura 3.54(b). O posibilă explicație a scăderii numărului de pori de pe suprafață poate fi presiunea de oxigen și temperaturile înalte de tratament termic utilizate pentru creșterea epitaxială a filmelor de LSMO. Aceste rezultate implică faptul că la temperaturi mai mari de cristalizare a filmelor, are loc o redistribuție a tensiunilor datorate efectului termic prin acomodarea dislocațiilor (Fig. 3.56) [59]. Variind temperatura de

cristalizare se reduce tensiunea generală între film și substrat care se va demonstra în comportarea magnetică prezentată în paragraful următor.

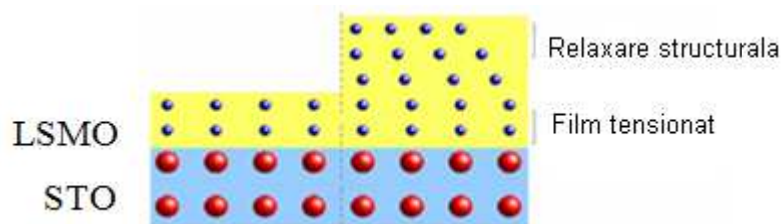


Figura 3.56 Reprezentarea schematică a acomodării dislocațiilor

3.5.4.2 Influența concentrației soluției de depunere asupra caracteristicilor morfologice a filmelor epitaxiale de LSMO

S-a studiat morfologia și gradul de orientare a filmelor de LSMO în funcție de concentrația soluției (Fig. 3.57a). Filmele au fost tratate termic în atmosfera de oxigen la temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Din poziția peak-ului de difracție (002) al LSMO s-a calculat parametrul rețelei cristaline în funcție de concentrație (Fig. 3.57b).

Odată cu scăderea concentrației soluției precursorare filmele devin mai tensionate din punct de vedere structural, acest fapt este confirmat de scăderea valorii parametrului de rețea.

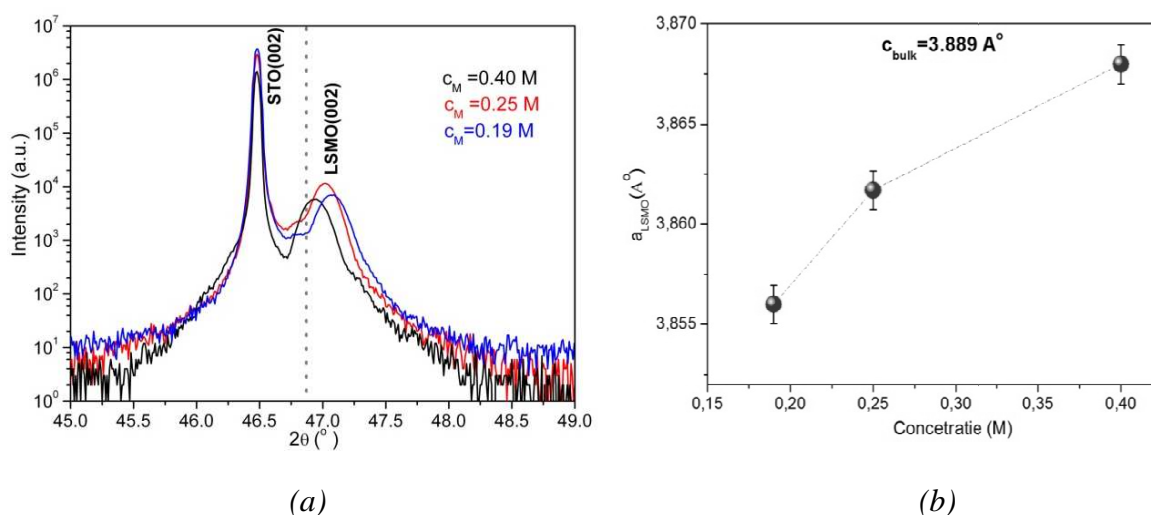


Figura 3.57 (a) Poziția peak-ului (200) al LSMO pentru temperatura de tratament termic de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ în oxigen linia punctată reprezintă poziția peak-ului de LSMO la masiv; (b) variația parametrului de rețea în funcție de concentrație

Morfologia filmelor la diferite concentrații ale soluției precursorare de depunere tratate în atmosferă de oxigen la temperatura de 1100 °C este prezentată în figura 3.58.

Pe măsura ce concentrația scade de la 0.4M la 0.19 M, cristalitele devin mai mici și prezintă o geometrie bine definită, indicând o creștere a gradului de cristalizare a filmului. Rugozitatea filmelor scade cu scăderea concentrației soluției de depunere (Tab.3.5)

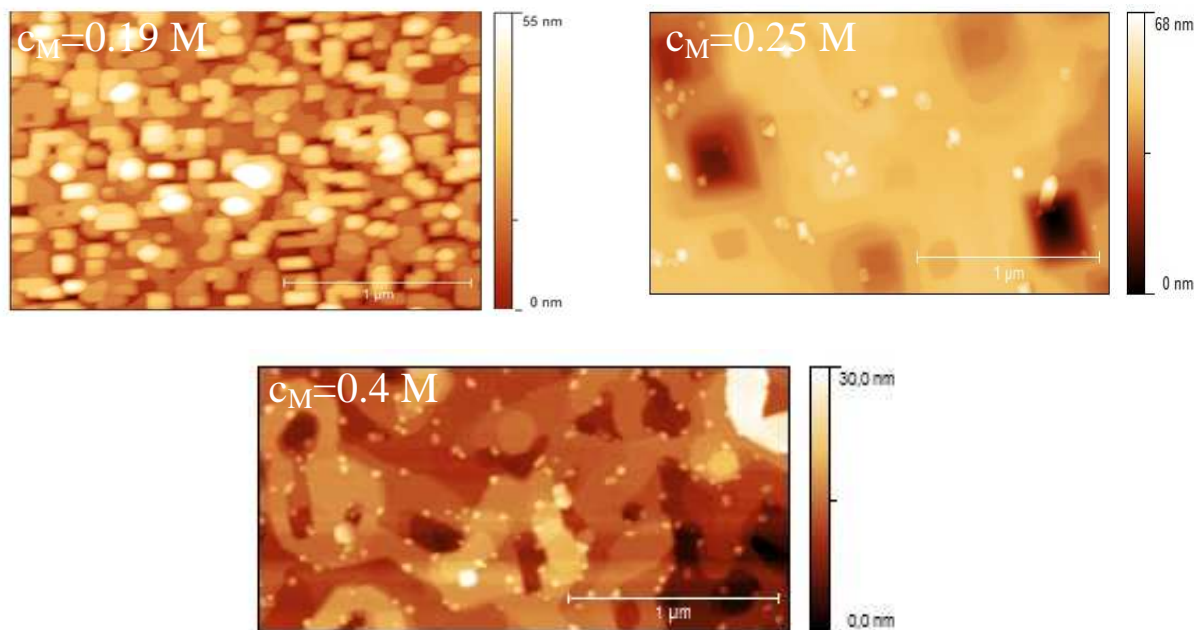


Figura 3.58 Imagini AFM pentru filmele de LSMO /STO tratate termic în atmosferă de oxigen la temperatura de 1100 °C, la aceeași mărime

Tabel 3.5 Valorile rugozităților filmelor la diferite concentrații

Conc.	0.19M	0.25M	0.4M
RMS (nm)	7.2	10	13.4

3.5.4.3 Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor LSMO depuse prin CSD

Determinarea proprietăților de transport (electric) a filmelor de LSMO în funcție de temperatură s-a realizat prin metoda celor patru contacte. Contactele s-au fabricat cu pastă de argint, iar temperatura a fost controlată printr-un sistem de răcire cu azot lichid pentru măsurătorile de rezistență și cu heliu în cazul măsurătorilor magnetice.

Din măsurătorile de magnetizare în funcție de temperatura, în intervalul de temperatura 4-400 K, pentru filmele tratate în aer (Fig. 3.59) se poate observa o tranziție din faza feromagnetică în faza paramagnetică. Din literatura de specialitate se știe că tranziția

feromagnetică este însoțită de o tranziție izolator-metal, datorită mecanismului de apariție a feromagnetismului în astfel de materiale, și anume cel de dublu-schimb [47], detaliat în capitolul 1. Acest proces favorizează delocalizarea electronilor 3d ai ionilor Mn^{3+} , rezultând astfel o comportare metalică în variația rezistenței electrice cu temperatura.

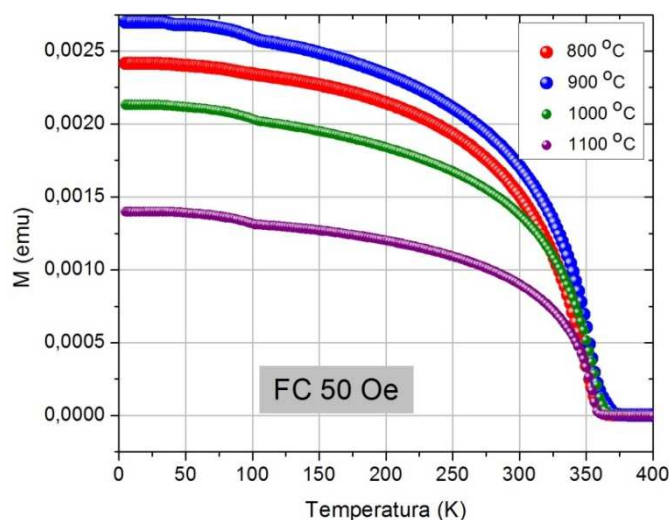


Figura 3.59 Variația magnetizării (M_{FC}) în funcție de temperatură obținute în camp magnetic static de 50 Oe

Din măsurătorile de magnetizare $M(T)$ prin extrapolare liniară în jurul punctului de inflexiune determinat din derivatele curbelor de magnetizare (Fig. 3.60a) s-a calculat temperatura Curie. Odată cu creșterea temperaturii crește și temperatura Curie (Fig. 3.60b) de la 348 K pentru filmele tratate termic la temperatura de 800 °C la 355.5 K pentru filmele tratate la 1100 °C. Este de notat că temperatura de 355.5 K este egală cu cea raportată în literatura pentru materialul masiv, indicând o stoichiometrie corectă a filmului, în bună concordanță cu filmele depuse prin metode fizice prezentate în literatură [9].

Acest fapt este confirmat și de măsurătorile de rezistență în funcție de temperatură. Dependența de temperatură a rezistenței electrice $R(T)$ a fost determinată în intervalul de temperatură 77 K – 300 K. Pentru filmele tratate la temperaturile de 1000 °C, respectiv 1100 °C în aer și oxigen (fig. 3.61), creșterea rezistenței în funcție de temperatură demonstrează faza metalică.

Așa cum se poate observa din variația rezistenței cu temperatura (figura 3.60), filmele tratate termic în aer prezintă o tranziție metal - izolator la o temperatură superioară temperaturii camerei de 340 K și 360 K pentru temperaturile 1000 °C, respectiv 1100 °C. Teoretic, această temperatură coincide cu temperatura Curie de tranziție de la faza feromagnetică la cea paramagnetică [60].

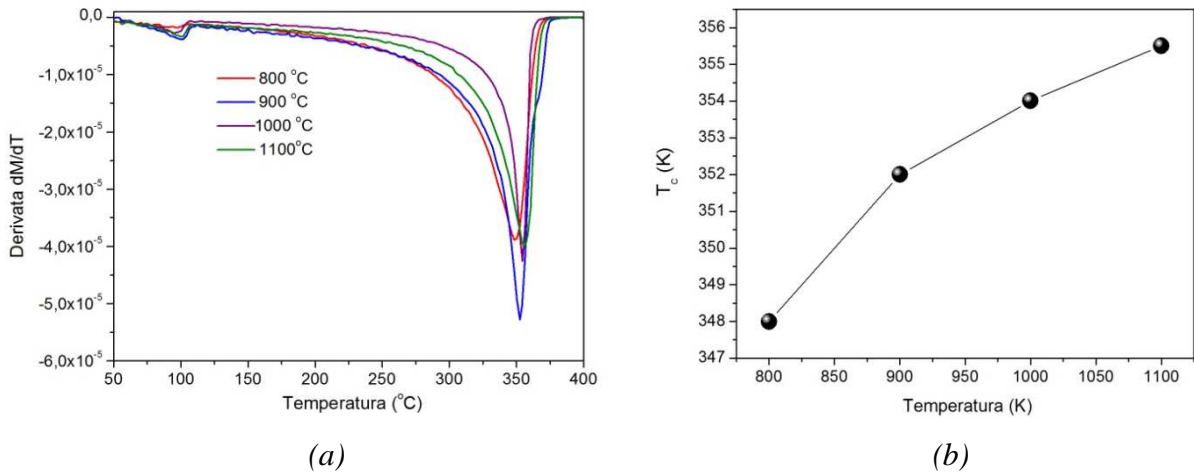


Figura 3.60 Derivatele curbelor magnetizării pentru filmele tratate termic în aer; (b) Evoluția temperaturii Curie în funcție de temperatura de tratament termic

Filmele tratate termic în oxigen prezintă o temperatură de tranziție de la faza metalică la faza izolatoare mai mică decât cele tratate termic în aer, și anume 320 K pentru cele tratate termic la temperatura de 1000 °C respectiv 290 °C pentru filmele tratate la temperatura de 1100 °C. Această comportare diferită dintre filmele tratate în oxigen se poate explica pe baza apariției dislocațiilor și a porilor din film.

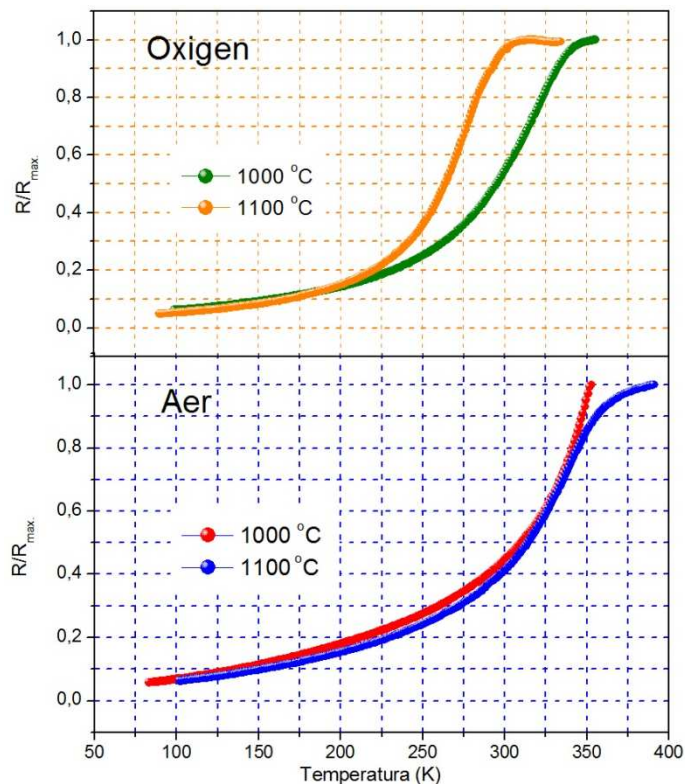


Figura 3.61 Dependența de temperatură a rezistenței electrice a filmelor de LSMO tratate în aer și oxigen la temperaturile 1000 °C și 1100 °C

3.6 Concluzii

În acest capitol s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor epitaxiale de LSMO utilizând metoda depunerii chimice din soluție CSD (Chemical Solution Deposition), folosind ca și reactivi acetilacetonă de lantan și mangan și acetat de stronțiu.

Metodele utilizate pentru caracterizarea precursorilor și a filmelor subțiri sunt: analiza termogravimetrică și termodiferențială, spectrometria de masă, microscopie electronică de baleiaj (SEM), difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu (FT-IR), proprietăți de transport (rezistență electrică) și caracterizare magnetică.

S-a stabilit mecanismul de descompunerea a fiecărui precursor și s-a indentificat natura lor. În cazul precursorului de lantan natura chimică a complexului format a fost confirmată și prin creșterea și investigarea monocristalului corespunzător. Monocristalul obținut a fost acceptat și indexat în baza de date *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* ca și complex nou. Pentru precursorii de mangan și stronțiu s-a demonstrat o posibilă structură prin analize în infraroșu (FT-IR) corelate cu informațiile furnizate de analizele termice.

S-a demonstrat obținerea de filme oxidice de La_2O_3 utilizând soluția precursorului de lantan utilizată pentru prepararea soluției precursorare de obținere a filmelor de LSMO. Filmele astfel obținute pot fi un potențial înlocuitor al SiO_2 în arhitectura metal-oxid-semiconductor.

S-a efectuat un studiu în funcție de atmosferă, temperatură, viteză de creștere a temperaturii pe pulberea precursorare în vederea stabilirii mecanismului de descompunere al acesteia. Rezultatele obținute sunt necesare pentru elucidarea mecanismului de transformare a soluției de depunere în film subțire.

S-a stabilit tratamentul termic optim (temperatură, atmosferă, viteză de creștere) în vederea obținerii filmelor epitaxiale de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO). Filmele obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, electric și magnetic.

Rezultatele au indicat că filmele de LSMO astfel obținute au un nivel ridicat de epitaxie și proprietăți morfologice și electrice adecvate pentru utilizarea lor ca și straturi tampon în arhitecturile supraconductoare pe bază de YBCO. Cercetările efectuate sunt deosebit de importante pentru a găsi o relație între structura și proprietățile compușilor chimici. Importanța lor derivă în special din faptul că vom avea un control perfect asupra acestor compuși dacă cunoaștem bine această relație structură – proprietăți.

Bibliografie

- [1] R.W. Schwartz, T. Schneller și R. Waser, "Chemical solution deposition of electronic oxide films," *CR Chimie* vol. 7, pp. 433–461, 2004.
- [2] Z. M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P. X. Zhang și A. Girard, "La₂Zr₂O₇ films on Cu–Ni alloy by chemical solution deposition process," *Materials Science and Engineering B*, vol. 130, pp. 126-131, 2006.
- [3] V. Cloet, J. Feysa, S. Hoste și I. V. Driessche, "Thin La₂Zr₂O₇ films made from a water-based solution," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 189, pp. 37-42, 2009.
- [4] Y. Cheng, H. Suo, M. Gao, M. Liu, L. Ma, M. Zhou și Y. Ji, *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2823-2830, 2011.
- [5] S. L. Lim, Z. Lockman și Z. A. Ahmad, *Solid State Science and Technology*, vol. 18, pp. 1-6, 2010.
- [6] G. Kotzyba, B. Obst, R. Nast, W. Goldacker și B. Holzapfel, "Chemical solution deposition (CSD) of CeO₂ und La₂Zr₂O₇ buffer layers on cube textured NiW substrates," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 43, pp. 345-348, 2006.
- [7] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman și K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, p. R1, 2006.
- [8] D. Q. Shi, X. B. Zhu, J. H. Kim, H. C. Lei, L. Wang, Y. P. Sun, R. Zeng și S. X. Dou, "Chemical solution deposition of LaMnO₃-based films for coated conductors," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 97, p. 012054, 2008.
- [9] S. Y. Yang, W. L. Kuang, Y. Liou, W. S. Tse, S. F. Lee și Y. D. Yao, "Growth and characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films on various substrates," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 268, pp. 326-331, 2004.
- [10] K. Tamura, Y. Yoshida, K. Sudoh, H. Kurosaki, N. Matsunami, I. Hirabayashi și Y. Takai, "Influence of the microstructure of the SrTiO₃ buffer layer on the superconducting properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} films " *Physica C: Superconductivity*, vol. 357-360, pp. 1386-1389, 2001.
- [11] J. Zhu, Y. Chen, W. Xu, J. Yang, W. Bai, G. Wang, C. Duan, Z. Tang și X. Tang, "Low-temperature transport properties of chemical solution deposited polycrystalline La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ ferromagnetic films under a magnetic field " *Phys. Lett. A*, vol. 375, pp. 3103-3106, 2011.
- [12] A. Hassini, A. Pomar, C. Moreno, A. Ruyter, N. Roma, T. Puig și X. Obradors, *Physica C*, vol. 460, pp. 1357-1358, Sep 1, 2007.
- [13] T. Aytug, M. Paranthaman, H. Y. Zhai, H. M. Christen, S. Sathyamurthy și D. K. Christen, " " *J. Mater. Res.*, vol. 17, p. 2193, 2002.

- [14] A. D. Polli, F. F. Lange, M. Ahlskog, R. Menon și A. K. Cheetham, "Processing Magnetoresistive Thin Films Via Chemical Solution Deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 14, pp. 1337-1342, 1999.
- [15] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman și K. Salama, *Superconductivity Science and Technology* vol. 19, pp. R1-R21, 2006.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst.*, vol. A64, pp. 112-122, 2008.
- [17] L. Ciontea, M. Nasui, T. P. Jr., R. B. Mos, M. S. Gabor, R. A. Varga și T. Petrisor, "Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ precursor for high-k La_2O_3 thin films deposition " *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 1203–1208, 2010.
- [18] G. D. Wilk, R. M. Wallace și J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, vol. 89 (10), p. 5243, 2001.
- [19] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Okhi și Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 92, p. 29, 1988.
- [20] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.(05.06.2009).
- [21] O. Florian, Koller, M. Huber și E. T. Schrader, "Ultrafast vibrational excitation transfer and vibrational cooling of propionic acid dimers investigated with IR-pump IR-probe spectroscopy " vol. 341, pp. 200-206, 2007.
- [22] G. B. Deacon și J. H. S. Green, "Vibrational spectra of ligands and complexes—II Infra-red spectra (3650–375) cm^{-1} of triphenyl-phosphine and their complexes " *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 24, pp. 845-852 1968.
- [23] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, S. Qiu și Y. Fu, "Anomalous phase formation during annealing of La_2O_3 thin films deposited by ion beam assisted electron beam evaporation," *Thin Solid Films* vol. 517, pp. 1677-1680, 2009.
- [24] C. Badea, B. Mos, L. Ciontea și I. Ardelean, "Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry as a Tool in Monitoring the Aging of Coating Solutions (Case Study: Barium Propionate Precursor Coating Solution)," *Appl. Mag. Res.*, vol. 39, pp. 365-372 2010.
- [25] G. D. Wilk, R. M. Wallace și J. M. Anthony, "High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *J. Appl. Phys.* , vol. 89, pp. 10-15, 2001.
- [26] D. Kitayama, T. Koyanagi, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori și H. Iwai, "Effect of thin Si insertion at metal gate/high-k interface on electrical characteristics of MOS device with La_2O_3 ," *Microelectronic Engineering* vol. in press, 2011.
- [27] M. Prigogine și J. J. Fripiat, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions " *J. Chem. Phys.*, vol. 76, p. 26, 1979.
- [28] L. Fornarini, J. C. Conde, C. Alvani, D. Olevano și S. Chiussi, "Experimental determination of La_2O_3 thermal conductivity and its application to the thermal analysis of a-Ge/ La_2O_3 /c-Si laser annealing," *Thin Solid Films* vol. 516, pp. 7400-7405, 2008.

- [29] R. Jenkins și R. L. Snyder, "Introduction to X-ray Powder Diffractometry,," *C. Analysis*, p. 90, 1996.
- [30] Y.-F. Han, L. Chen și K. Ramesh, "Preparation and characterization of coral-like nanostructured alpha-Mn₂O₃ catalyst for catalytic combustion of methane," *J. of Catalysis*, vol. 253, pp. 261-268, 2008.
- [31] W. H. Y. Zhang și X. Zhang, "Low temperature preparation of nanocrystalline Mn₂O₃ via ethanol-thermal reduction of MnO₂," *J. of Crystal Growth* vol. 252, pp. 285-288, 2003.
- [32] X. Li, L. Zhou, J. Gao și H. Miao, "Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles and their catalytic applications in hydrocarbon oxidation," *Powder Technology*, vol. 190, pp. 324-326, 2009.
- [33] R. Tackett și G. Lawes, "Magnetodielectric coupling in Mn₃O₄," *Phys. Rev. B*, vol. 76, 024409, 2007.
- [34] H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, pp. 1702-1706, 1957.
- [35] R. W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 2325-2340, 1997.
- [36] Y. Chiang, D. P. Birnie și W. D. Kingery, "Physical Ceramics :principles for ceramic science and engineering, New York," *J. Wiley*, 1997.
- [37] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films: deposition and structure 2nd edition," *Academic Press*, 2002.
- [38] K. Venkataraman, "Growth of Lanthanum Manganate Buffer Layers for Coated Conductors via a Metal-Organic Decomposition Process-teza de doctorat," Wisconsin-Madison, 2007.
- [39] D. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials," *Taylor & Francis*, vol. 4th ed., 2003.
- [40] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook și J. Santamaria, *Science*, vol. 321, p. 676 2008.
- [41] H. Zheng, Q. Zhan, F. Zavaliche, M. Sherburne, F. Straub, M. P. Cruz, L.-Q. Chen, U. Dahmen și R. Ramesh, *Nano Letters*, vol. 6, p. 1401, 2006.
- [42] A. Ohtomo și H. Y. Hwang, "A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature*, vol. 423, p. 427, 2004.
- [43] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, Y. Bando și T. Takada, *Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, vol. 28, p. L987, 1989.

- [44] M. Kawasaki, K. Takahashi, R. T. T. Maeda, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto și H. Koinuma, "Electronic structure and thermodynamic stability of double-layered $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces: Ab initio simulations," *Science*, vol. 266,, p. 1540,1994.
- [45] V. Perebeinos, S. W. Chan și F. Yhang, "Madelung model" Prediction for dependence of lattice parameter on nanocrystalin size," *Solide State Communications*, vol. 123 pp. 295 - 297, 2002.
- [46] A. Lussier, J. Dvorak, S. Stadler, J. Holroyd, M. Liberati, E. Arenholz, S. B. Ogale, T. Wud, T. Venkatesan și Y. U. Idzerda, "Stress relaxation of $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ at solid oxide fuel cell interfaces," *Thin Solid Films* vol. 516, pp. 880-884, 2008.
- [47] F. Yang, S. Kim și Y. Takamura, "Strain effect on the electrical conductivity of epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films," *Scripta Materialia* vol. 65, pp. 29-32, 2011.
- [48] C. Kwon, M. C. Robson, K. C. Kim, J. Y. Gu și S. E. Lofland, "Stress-induced effects in epitaxial $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 172, pp. 229 -236, 1997.
- [49] Y. S. Du, B. Wang, T. Li, D. B. Yu și H. Yan, "Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 297, pp. 88-92, 2006.
- [50] T. Li, B. Wang, H. Dai, Y. Du și H. Yan, "Annealing effect on the structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films," *J. Appl. Phys.* vol. 98, p. 123505 2005.
- [51] B. Ghosh, L. K. Brar, H. Jain, J. Mitra și A. K. Raychaudhuri, "Growth of oriented films of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ on SrTiO_3 using chemical solution deposition," *J. Phys. D: Appl. Phys.* , vol. 37, pp. 1548-1553, 2004.
- [52] Z. Yang, L. Sun, C. Kea, X. Chen, W. Zhu și O. Tana, "Growth and structure properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2, 0.3, 0.45$) thin film grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ single- crystal substrate by laser molecular beam epitaxy " *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 3289-3294 2009.
- [53] D. B. Abraham și C. M. Newman, "Equilibrium Stranski-Krastanow and Volmer-Weber models," *EPL (Europhysics Letters)* vol. 86 p. 16002 2009
- [54] F. C. Frank și J. H. V. d. Merwe, "One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth," *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. Acta. Cryst.*, vol. 198, p. 205, 1949.
- [55] M. Volmer, A. Weber și Z. Physik, *Chem*, vol. 119, p. 277, 1926.
- [56] A. F. Kovsh, A. R. Zhukov și A. E. Shernyakov, "Volmer-Weber and Stranski-Krastanov InAs-AlGaAs quantum dots emitting " *J. Appl. Phys.*, vol. 88 (11), pp. 6272-6275, 2000.
- [57] M. Nasui, T. P. Jr., R. B. Mos, M. S. Gabor, T. Ristoiu, A. Rufoloni, L. Ciontea și T. Petrisor, "Precursor chemistry for the solution deposition of epitaxial $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films," *Thin Solid Films* vol. 518, pp. 4753-4756, 2010.

[58] I.Horcas, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, 2007.

[59] Y. P. Lee, S. Y. Park, Y. H. Hyun și J. B. Kim, "Microstructural and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3 and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3 bilayered films," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 73, 2006.

[60] S. Fang, Z. Pang, F. Wang, L. Lin și S. Han, "Annealing Effect on Transport and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Films Grown on Glass Substrates by RF Magnetron Sputtering " *J. of Mat. Sci..Tech.*, vol. 27, pp. 223-226, 2011.

Capitolul 4

Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) prin metode chimice

4.1 Introducere

Datorită proprietăților supraconductoare (temperatură critică ridicată și densitate de curent critic mare $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$ la 77K și în câmp magnetic zero) compusul YBCO este cel mai adecvat pentru aplicații atât în electronică, cât și în aplicații de putere, dar mai ales în transportul curentului electric sub formă de cabluri supraconductoare [1]. Datorită anizotropiei cristaline mari, (care induce o anizotropie a proprietăților supraconductoare) și a faptului că YBCO este un material ceramic, pentru aplicațiile de transport este necesară elaborarea materialului sub formă de filme subțiri epitaxiale.

Așa cum s-a amintit, metodele chimice de depunere din soluție au câștigat în ultimul timp un interes științific din ce în ce mai mare în vederea obținerii de filme epitaxiale, în special pentru elaborarea materialelor ceramice funcționale avansate, cum sunt feroelectricii, supraconductorii și materialele cu aplicații în magnetoelectronică.

Pentru a controla concentrația și stările de oxidare a cationilor, precum și stoechiometria oxigenului au fost utilizate noi strategii de sinteză [2]. Se știe ca metodele chimice din soluție, în comparație cu metodele care se bazează pe reacții în stare solidă, permit o mai bună omogenizare la nivel atomic a cationilor constituenți, reducându-se astfel distanța de difuzie, cu consecințe asupra scăderii temperaturii de reacție.

P. Barboux și colaboratorii [3] au folosit metoda de sinteză sol-gel pentru a realiza pentru prima dată un film YBCO. Prin gelifierea controlată a sărurilor anorganice de ytriu, bariu și cupru, această metodă s-a dovedit a fi lentă și s-au obținut probe neomogene structural.

În anul 1989 G. Moore [4] și colaboratorii au realizat filme de YBCO folosind alcoxi (M(OR)_n) ca și reactanți, iar metanol ca și solvent. Utilizarea alcoxizilor ca și precursori a ridicat o serie de probleme deoarece ei sunt sensibili la umiditate și au un cost mare. Kumagai și colaboratorii [5] au încercat simplificarea acestor metode și au preparat pentru prima dată un film de YBCO folosind ca și precursori derivați organici ai metalelor.

Așa cum s-a prezentat în capitolul introductiv, pentru a obține cabluri supraconductoare pe bază de YBCO se folosesc substraturi metalice biaxial texturate cu structură cubică pe care se depun filme subțiri epitaxiale. Pentru confecționarea benzilor biaxial texturate se folosește cuprul, nichelul și aliajele lor. După cum se observă în figura 4.1 structura unui cablu supraconductor este formată din mai multe filme epitaxiale, numite straturi tampon și filmul epitaxial de YBCO.

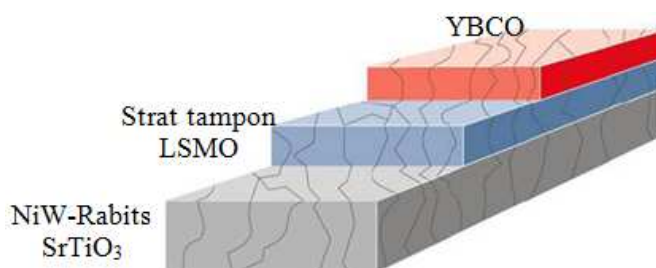


Figura 4.1 Structura unui cablu supraconductor propusă spre realizare

Rolul straturilor tampon este de barieră de difuzie, de a adapta parametrii reticulari și coeficienții de dilatare termică dintre substrat și filmul supraconductor, de a transmite, prin epitaxie textura substratului metalic la filmul de YBCO, de a realiza contactul electric dintre filmul supraconductor și substratul metalic în vederea stabilizării cablului.

Pentru studii fundamentale de material se utilizează filme epitaxiale de YBCO depuse pe substraturi monocristaline de (001) SrTiO₃, (001) MgO sau (001) LaAlO₃. În acest capitol s-au utilizat substraturi monocristaline de SrTiO₃(STO) și de LaAlO₃ (LAO).

În ultima perioadă numeroase grupuri de cercetare folosesc ca și sursă de ioni metalici trifluoroacetați metalici [6] cu ajutorul cărora s-au obținut filme de YBCO-TFA cu proprietăți adecvate pentru utilizarea lor în arhitecturi supraconductoare. Un dezavantaj major al acestei metode este conținutul de acid fluorhidric (HF) care se degajă în timpul tratamentului termic. De aceea s-a optat pentru reducerea conținutului de fluor prin folosirea acetaților de ytriu, cupru și trifluoroacetatul de bariu. Nu s-a utilizat acetatul de bariu deoarece produsul intermediar de descompunere este BaCO₃. Doar tratamentul termic de temperatură ridicată (peste 1200°C) asigură descompunerea completă a BaCO₃ format intermediar la BaO [7].

Prezența BaCO_3 dăunează proprietăților supraconductoare prin conținutul mare de carbon [8]. Carbonul rezultat poate interfera cinetic cu formarea fazei supraconductoare, deteriorându-i proprietățile de transport.

În vederea obținerii filmelor epitaxiale supraconductoare de YBCO s-au utilizat două metode de preparare a soluției precursore. În cele două metode s-au folosit acetati de ytriu, respectiv de cupru și trifluoroacetatul de bariu ca și săruri metalice [9]. Pentru obținerea unei soluții de depunere de bună calitate este esențială aducerea în soluție acestor precursori prin dizolvare în alcooli și/sau acizi carboxilici. Adăugarea acizilor carboxilici este deosebit de importantă deoarece crește solubilitatea acetatilor în metanol precum și gradul de udare a soluției pe substraturi monocristaline.

În prima metodă (YBCO-Prop) pentru dizolvarea precursorilor s-a utilizat metanolul și acidul propionic, astfel s-a obținut o soluția precursore cu un caracter acid. În a doua metodă (YBCO-TEA) s-a utilizat metanol și trietanolamina (TEA), soluția precursore având un caracter neutru. În ambele metode conținutul de fluor este redus cu 70% față de metoda în care s-au folosit trifluoroacetati ca și reactivi [10].

4.2 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop

Descompunerea soluției precursore în timpul tratamentului termic are un impact foarte important asupra compoziției locale și a microstructurii filmelor epitaxiale de YBCO.

În acest subcapitol se prezintă mecanismul de descompunere atât a precursorilor individuali de (Y, Ba, Cu), cât și a soluției precursore prin analize termice (TG-DTA) cuplate cu spectrometrie de masă (MS). Alura curbelor termice permite caracterizarea complexă a proceselor declanșate în masa probei prin variația temperaturii acesteia și prin controlul atmosferei.

Pentru evidențierea evoluției fazelor cristaline, pulberile precursorilor de ytriu, bariu și cupru, precum și pulberile precursore de YBCO au fost răcite brusc de la diferite temperaturi și analizate prin difracție de raze X. Acest studiu este deosebit de important atât pentru a stabili etapele de descompunere a soluției precursore cât și pentru a stabili și optimiza tratamentul termic în vederea obținerii filmelor epitaxiale de YBCO cu bune proprietăți supraconductoare.

4.2.1 Prepararea soluției precursorare

S-au utilizat ca și reactivi acetatii de ytriu- $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ și de cupru- $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, respectiv trifluoroacetatul de bariu- $Ba(CF_3COO)_2 \cdot H_2O$ în raportul corespunzător stoichiometriei 1:2:3. Pentru aceasta, acetatii individuali au fost dispersați în metanol (CH_3OH). În dispersiile astfel preparate s-a adăugat, sub agitare pe baia de ultrasunete, acid propionic în exces (C_2H_5COOH). Pentru precursorul de cupru s-a adăugat și amoniac (NH_4OH) până la limpezirea completă a soluției. Trifluoroacetatul de bariu a fost dizolvat în metanol (CH_3OH).

Amestecul format din cele trei soluții s-a omogenizat pe baia de ultrasunete timp de aproximativ 10 minute. Soluția a fost concentrată într-un rotoevaporator Büchi prin distilarea sub vid a metanolului (la temperatura băii de $58^\circ C$ și o presiune 306 mtorr) și a apei (la $75^\circ C$ și 154 mtorr) la un volum de aproximativ 5 ml, ceea ce corespunde unei concentrații totale calculate a cationilor de 1.5 M. Soluția precursorare pentru depunerea filmelor subțiri de YBCO trebuie să poseze o concentrație și o vâscozitate care să asigure o grosime cât mai mare a filmelor supraconductoare rezultate în urma tratamentului termic. Prepararea soluției precursorare și întreg planul experimental este prezentat în figura 4.2.

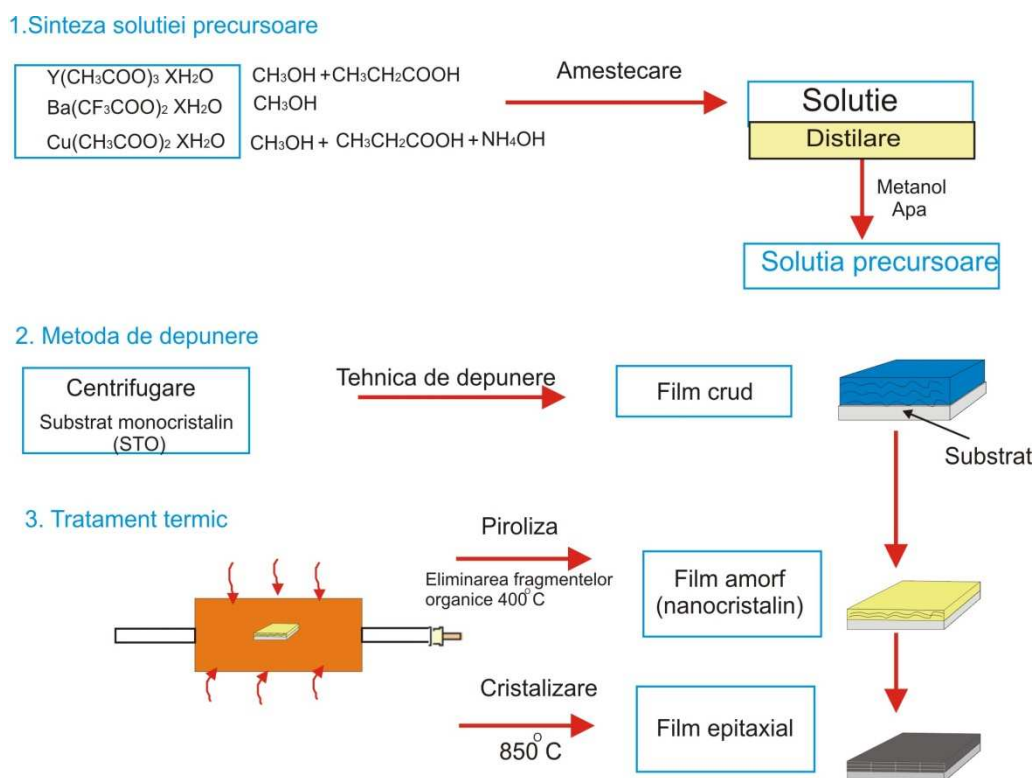


Figura 4.2 Planul experimental pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO

4.2.2 Caracterizarea precursorilor

Datorită faptului că aspectul esențial al transformării precursorului în materialul cu proprietăți dorite este tratamentul termic, importanța analizelor termice în special a analizei termogravimetrice și termodiferențiale este foarte mare. Din acest motiv s-au valorificat toate informațiile oferite de analizele termice cu privire la descompunerea termică a precursorilor utilizați pentru prepararea filmelor epitaxiale de YBCO.

4.2.2.1 Precursorul de ytriu-Y(Prop)₃

Analiza TG-DTA a pulberii precursorului de ytriu obținut din acetatul de ytriu dispersat în metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) și dizolvat în acid propionic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) este prezentată în figura 4.3(a). Pulberea precursorului a fost obținută prin uscarea pe baie de ulei la 75°C a soluției precursorului conform descrierii de mai sus.

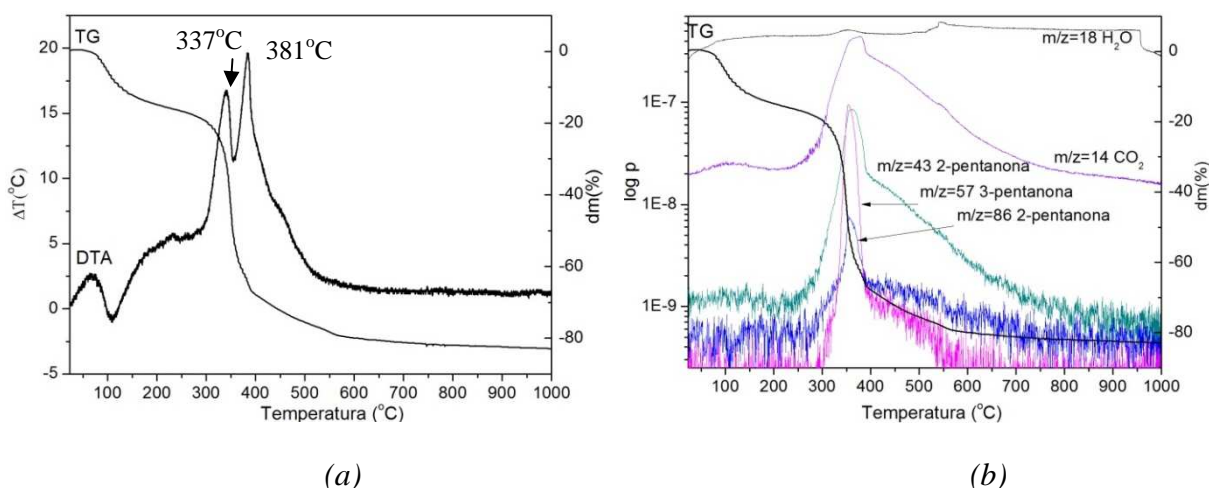


Figura 4.3 (a) Analiza TG-DTA; (b) Analiza TG-MS a precursorului individual pe bază de ytriu în aer, viteza de încălzire $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Din analizele termice prezentate în figura 4.3(a) se constată că descompunerea acestui compus este un proces complex ce constă din 4 procese suprapuse și succesive.

- $20\text{-}150^\circ\text{C}$: pierderea de masă de 11.5 %, asociată cu un peak endoterm la 109°C este atribuită pierderii apei adsorbite;
- $150\text{-}300^\circ\text{C}$: pierderea de masă de 6% atribuită apei de cristalizare;
- $300\text{-}780^\circ\text{C}$: pierderea bruscă de masă asociată unui peak exoterm la 337°C este urmată de o pierdere mai lentă căreia îi corespunde un peak exoterm la 381°C , când are loc

descompunerea termică a complexului, însoțită de arderea resturilor organice. În această etapă pierderea de masă este de 61.5%;

- 600 - 800°C: pierderea totală de masă se stabilizează la 81.8%.

Fiecare domeniu de stabilitate de pe termogramă corespunde unui compus definit din punct de vedere chimic, astfel încât termograma pulberii precursorului individual poate fi considerată ca o suprapunere a mai multor compuși cu diferite intervale de stabilitate.

Tabelul 4.1 Corelarea analizelor TG-DTA-MS pentru $Y(Prop)_3$

Analiza	TG _{exp}	TG _{teor.}	DTA	MS
Etape(°C)	dm(%)	dm(%)	Peak (°C)	Prođuși eliberați
20-150	11.5	11	125 endo	H ₂ O(m/z=18); CO ₂ (m/z=44)
150-300	6	5.5	-	H ₂ O(m/z=18)
300-780	64.3	64	337 exo 383 exo	CO ₂ (m/z=44); 2-pentanonă (m/z=43, 86); 3-pentanonă (m/z=57).
780-1000	-	-	-	-

Pentru evidențierea fragmentelor organice care se elimină la descompunere, analiza termogravimetrică s-a cuplat cu analiza MS. În figura 4.3(b) se prezintă analizele TG-MS efectuate pe precursorul individual de ytriu, iar în tabelul 4.1 se prezintă corelarea pierderilor de masă cu produșii de descompunere înregistrați de spectrometrul de masă. S-au calculat pierderile teoretice de masă a precursorului de ytriu (Tab. 4.1) care sunt în bună concordanță cu pierderile experimentale.

Prezența 2-pentanonei și a 3-pentanonei ca și fragmente de descompunere demonstrează formarea inițială a unui complex de tip propionat. Mecanismul de descompunerea a sărurilor acizilor carboxilici poate decurge conform reacțiilor 4.1-4.2 [11]:



Prin descompunerea unor molecule mari, cum sunt complecși de tip propionat, se formează și radicali liberi. Un radical liber este o entitate structurală care conține la unul dintre atomi un orbital parțial ocupat cu un singur electron. La reacția unui radical liber cu molecula unui reactant ia naștere produsul de reacție stabil sau nestabil, ce poate reacționa cu o altă moleculă de reactant (a aceluiași reactant sau a altuia) pentru a da naștere la produsul de reacție. Un radical liber generat într-o reacție de inițiere poate astfel declanșa o succesiune de reacții, un așa-numit lanț de reacții. Reacțiile se termină atunci când radicalii se stabilizează

într-un mod oarecare, pierzând starea de radical liber. Astfel, descompunerea propionatului metallic are loc prin ruperea legăturii M-O; produșii de reacție sunt doi radicali liberi R· și ·COOM. Radicalul R· poate reacționa cu o moleculă de reactant rezultat din prima descompunere. Reacțiile se termină prin formarea unei cetone (2- pentanonă, 3-pentanonă) asimetrice/simetrice și radicalul grupării MO· [11].

Pentru evidențierea fazelor cristaline care se formează, pulberea precursorului de ytriu a fost răcită brusc de la diferite temperaturi alese din profilul analizelor termogravimetrice (Fig. 4.4). Difractograma de raze X a pulberii precursorului la temperatura camerei și răcită brusc de la 221 °C prezintă un caracter cristalin dar maximele de difracție nu s-au putut identifica deoarece nu sunt indexate într-o bază de date. Pentru pulberea precursorului răcită brusc de la 500 °C se poate observa existența unui amestec de faze de oxicarbonat de ytriu ($Y_2O_2CO_3$) și de oxid de ytriu (Y_2O_3). La temperatura de 800 °C se poate observa numai existența fazei policristaline de Y_2O_3 . Din analiza TG, la temperatura de 800 °C pierderea de masă se stabilizează, iar din difractograma de raze X pe pulberea răcită brusc de la 1000 °C s-a înregistrat formarea aceluiași compus, Y_2O_3 .

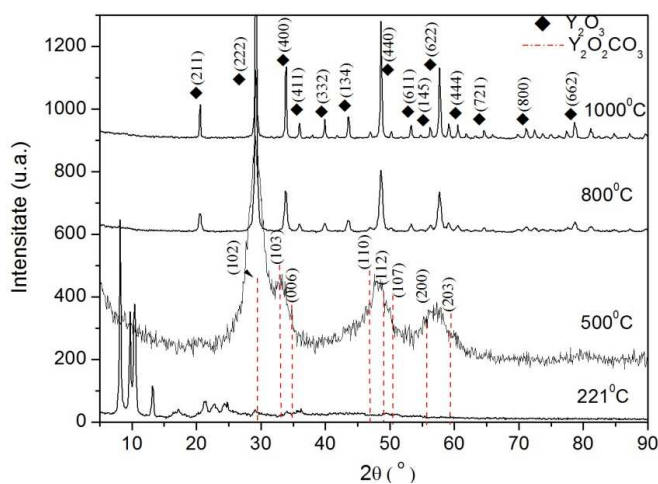
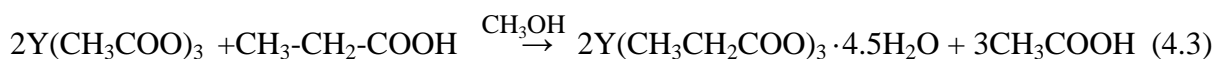


Figura 4.4 Difractogramele de raze X a pulberii precursoră răcită brusc la diferite temperaturi

S-a calculat masa moleculară a precursorului de ytriu, ea fiind de 389 u.a.m., corespunzătoare propionatului de ytriu hidratat, $Y(CH_3CH_2COO)_3 \cdot 4.5 H_2O$.

Schema de obținere a propionatului de ytriu este prezentată în ecuația 4.3:

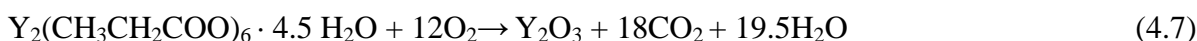


În vederea stabilirii unei scheme de reacție se impune sincronizarea măsurătorilor TG-MS și alegerea unor fragmente reprezentative pentru mecanismul de descompunere a propionatului de ytriu.

Etapele de conversie termică a propionatului de ytriu în oxid sunt prezentate în ecuațiile:



Reacția globală de descompunere (ec. 4.7) unde produșii secundari de reacție se ard până în finalul procesului.



Spectrele de vibrație în infraroșu (FT-IR) ale soluției precursoare obținută prin adăugarea treptată a solventilor sunt prezentate în figura 4.5. Spectrele au fost înregistrate pe domeniul de numere de undă 600- 4000 cm^{-1} și s-au identificat benzile de absorbție caracteristice tipului de legături și grupărilor funcționale specifice compușilor chimici utilizați.

S-a analizat acetatul de ytriu ($Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$) și soluția precursoare obținută prin adăugarea succesivă a solventilor până la limpezirea completă a soluției. Astfel, din spectrul FT-IR al soluției de $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O + CH_3OH$ s-au identificat vibrațiile corespunzătoare metanolului, acest fapt datorându-se dispersării acetatului de ytriu în metanol.

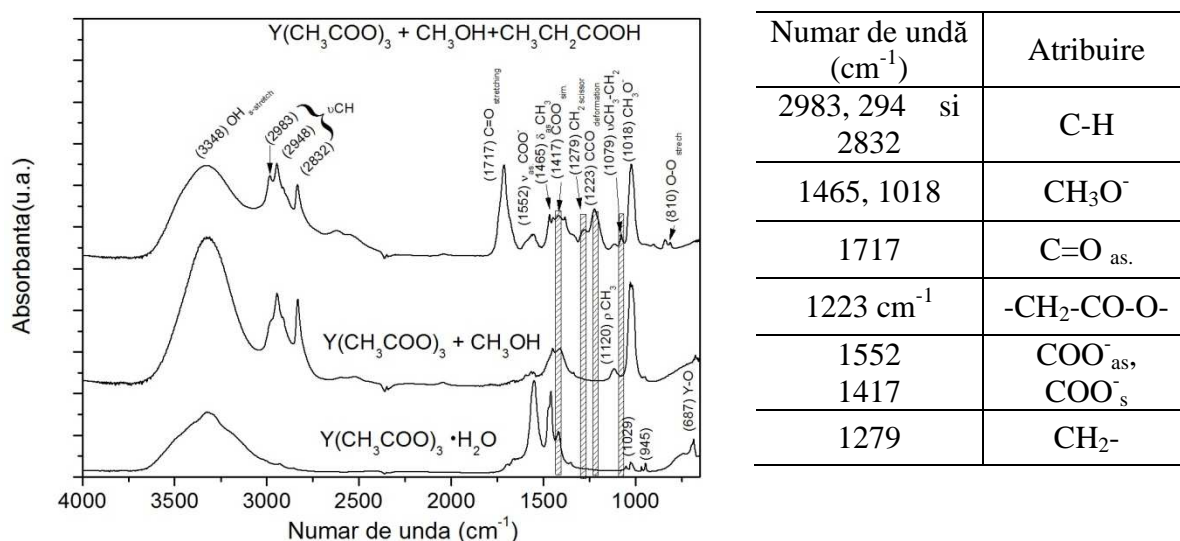


Figura 4.5 Spectrele de vibrație în infraroșu (FTIR) ale soluției precursoare cu adăugarea treptată de solvent, tabelul cu atribuirile modurilor de vibrație

Grupul de peak-uri de la 2983, 2948 și 2832 cm^{-1} corespund vibrațiilor legăturii C-H a grupării metil și cel de la 1465, 1018 cm^{-1} sunt atribuite grupării CH_3^- și CH_3O^- . După adăugarea acidului propionic apar noi moduri de vibrație la 1717 și 1223 cm^{-1} atribuite legăturilor C=O asimetric, și respectiv $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ corespunzătoare acidului propionic. Au fost identificate noi moduri de vibrație la lungimile de undă: 1552, 1417 și 1279 cm^{-1} atribuite vibrațiilor asimetrice (ν_{as}) și respectiv simetrice (ν_{s}) de întindere ale legăturii COO^- și ale vibrației CH_2- asimetrice corespunzătoare propionaților. Din spectrul IR rezultă diferența $\Delta\nu = 135 \text{ cm}^{-1}$ dintre vibrațiile ν_{as} și ν_{s} ale grupării COO^- , ceea ce indică modul de coordinare tridentat al ionului de cupru. Ulterior, acest tip de coordinare a fost confirmat prin modelarea structurii complexului. Din analiza acestor rezultate se poate observa formarea unui compus nou de tip propionat.

Pe baza spectrului de vibrație FT-IR a soluției precursorului, s-a modelat structura cristalină a propionatului de ytriu $\text{Y}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cu ajutorul programul de simulare SPARTAN (Fig. 4.6a).

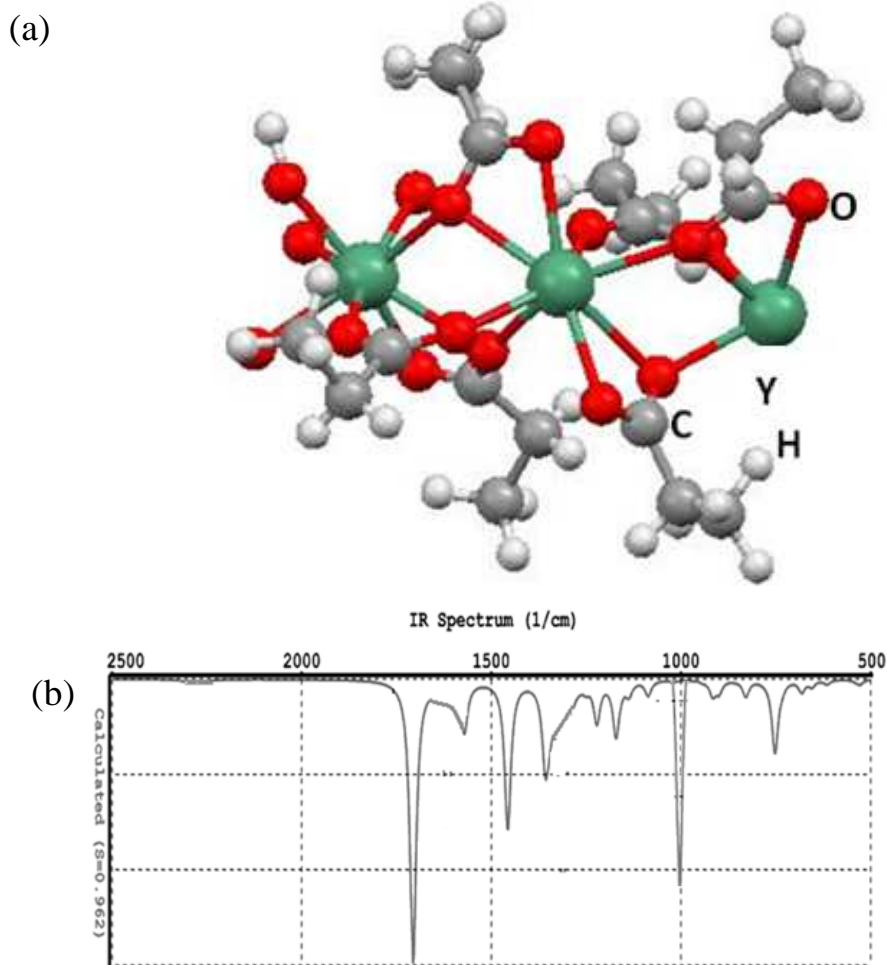


Figura 4.6 (a) Structura probabilă a monocristalului de $\text{Y}(\text{Prop})_3$; (b) Spectrul de vibrație FT-IR teoretic generat prin modelarea structurii

Modelarea moleculară îmbină metode teoretice și tehnici computaționale pentru a studia molecule și sisteme moleculare la nivel atomic. S-a creat modelul teoretic prezentat în figura 4.6 prin mutari individuale, succesive ale poziției atomilor și recalcularea energiei complexului prin generarea unui spectru de vibrație FT-IR care să fie similar cu spectrul experimental. Sunt reținute pozițiile care duc la minimizarea energiei, însă se introduce și un termen aleator pentru acceptarea mutațiilor care cresc energia sistemului, pentru a evita "căderea" sistemului într-un minim local de energie.

Minimizarea energiei este utilă pentru a rafina structura studiată, respectiv pentru a găsi conformația optimă a acelei molecule. Energia sistemului este calculată ca o sumă de energii date de variația lungimii legăturilor dintre atomi, a mărimii unghiurilor și diedrelor față de valorile ce corespund stării de echilibru.

Numărul de coordinare al atomului de ytriu este 9, iar modul de coordinare a grupărilor propionat este prin punte triconectivă. Distanțele legăturilor, precum și unghiurile dintre acestea sunt prezentate în tabelul 4.2. Pe baza modelului obținut s-a determinat spectrul FT-IR teoretic prezentat în figura 4.6 (b). În comparație cu spectrul experimental benzile de vibrație sunt mai bine definite și poziția benzilor rămâne neschimbată. S-au indentificat toate benzile de vibrație din spectrul experimental.

Tabelul 4.2 Distanțele (Å) dintre legături pentru monocristalul $Y(Prop)_3$ modelat

Atom 1	Atom 2	d 1,2 [Å]	Atom 1	Atom 2	d 1,2 [Å]
Y1	O3	2.3249	Y2	O11	2.4801
Y1	O9	2.3464	O2	C1	1.2324
Y1	O1	2.3469	O2	H1	1.9852
Y1	O5	2.3746	O2	O13	2.1614
Y1	O11	2.3749	O2	C2	2.4084
Y1	O8	2.4046	O2	Y1	2.4914
Y1	O13	2.4625	O2	H5	2.4951
Y1	O2	2.4914	C1	O2	1.2324
O1	H1	0.9310	C1	O13	1.2753
O1	H2	0.9310	C1	C2	1.5223
O1	Y1	2.3469	C1	H3	2.0524
H1	O1	0.9310	C1	H5	2.0530
H1	H2	1.6118	C1	H4	2.0535
H1	O2	1.9852	C2	H5	0.9596
H1	H5	2.2673	C2	H3	0.9603

4.2.2.2 Precursorul de bariu-Ba(TFA)₂

Analizele termice (TG-DTA) efectuate pe pulberea precursorului de bariu obținut din trifluoroacetatul de bariu dizolvat în metanol, conform descrierii făcute la prepararea soluției precursoare, evidențiază faptul că descompunerea termică se produce în următoarele patru etape (Fig. 4.7a):

- 20 - 156 °C: pierderea de masă de 8%, asociată cu un peak endoterm la 98 °C atribuită pierderii apei de hidratare;
- 156 -270 °C: pierderea de masă de 2% atribuită evaporării solventului (CH₃OH);
- 250 – 370 °C: pierderea bruscă de masă asociată unui peak exoterm la 320 °C, când are loc descompunerea termică a compusului însoțită de arderea resturilor organice. Această pierdere bruscă de masă este demonstrată și de derivata TG (Inserție Fig.4.7a) printr-un peak foarte clar la temperatura de 314 °C. Termogramele derivate au pe ordonată prima derivata a variației masei raportată la variația de temperatură (dm/dT), iar pe abscisă variația de temperatură (T). În această etapă pierderea de masă este de 52% ;
- 370 – 1000 °C: pierderea de masa se stabilizează la o pierdere totală de 62%.

În figura 4.7(b) se prezintă analiza TG-MS a precursorului individual de bariu, iar în tabelul 4.3 se prezintă corelarea pierderilor de masă cu produșii de descompunere înregistrați de spectrometrul de masă. Din spectrul de masă al descompunerii trifluoroacetatului de bariu se pot observa fragmentele corespunzătoare apei, CO₂, CF₃COOH. Nu s-au detectat fragmente ionice corespunzătoare acidului fluorhidric (HF).

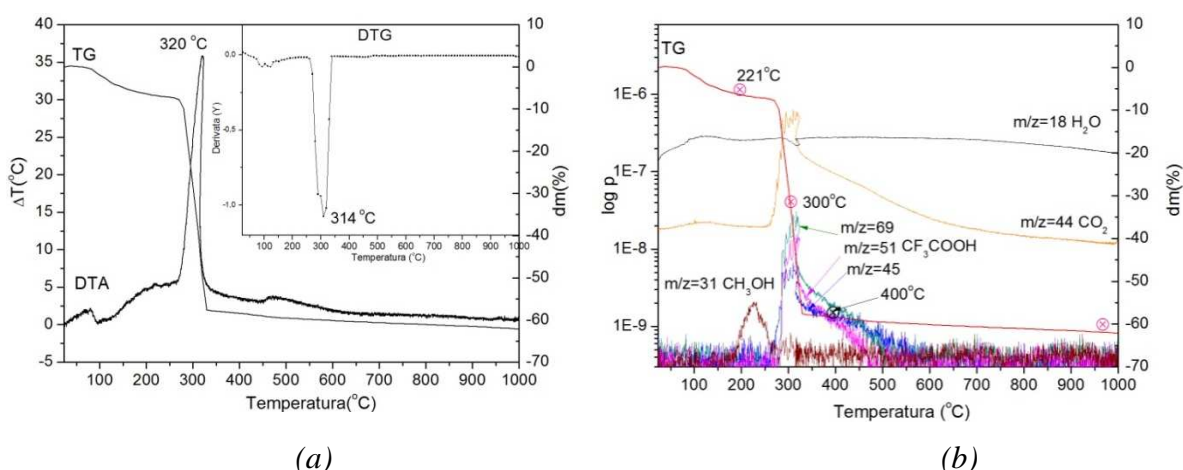


Figura 4.7 (a) Analiza TG-DTA, Inserție:DTG; (b) Analiza TG-MS a precursorului individual pe bază de ytriu în aer, viteza de încălzire 10 °C/min

Tabelul 4.3 Corelarea analizelor TG-DTA-MS pentru Ba-TFA

Analiza	TG	DTA	MS
Etapa (°C)	dm(%)	Peak	Prođuși eliberați
20-156	8	98 endo	H ₂ O(m/z=18)
156-270	2	-	CH ₃ OH (m/z=31)
270-370	52	320 exo	CF ₃ COOH (m/z=45, 51, 69), CO ₂ (m/z=44)
370-1000	-	-	-

Difractograma de raze X a pulberii precursoră tratată termic la diferite temperaturi este prezentată în figura 4.8. Maximele de difracție pe pulberea răcită brusc de la 221 °C nu s-au putut identifica deoarece nu au fost indexate. Din difractograma pulberii precursoră de la temperatura de 300 °C se pot observa doar maxime corespunzătoare fazei policristaline de BaF₂. Cu creșterea temperaturii intensitatea peak-urilor corespunzătoare BaF₂ crește, fapt ce demonstrează creșterea în cristalinitate. Acest lucru indică faptul că proba conține faze de BaF₂ bine cristalizate.

Produsul final fiind BaF₂, din pierderea de masă s-a calculat masa moleculară a precursorului de bariu, fiind de 363 u.a.m., corespunzătoare trifluoroacetatului de bariu hidratat, Ba(CF₃COO)₂ · 5H₂O. Analizele TG-DTA-MS arată ca descompunerea precursorului de bariu decurge după următoarea succesiune de transformări:

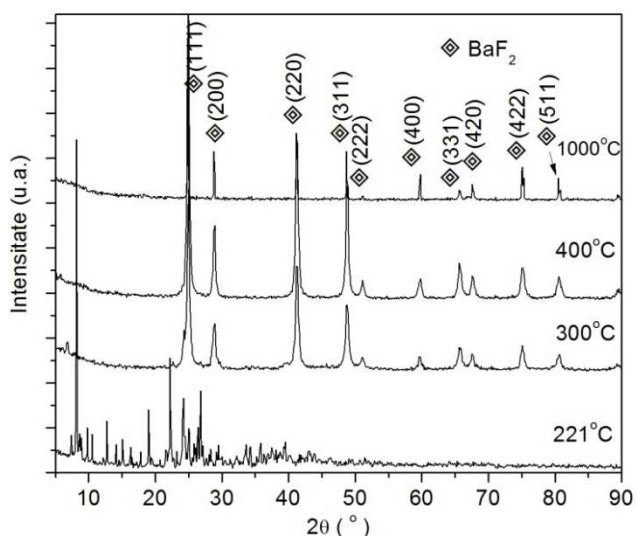
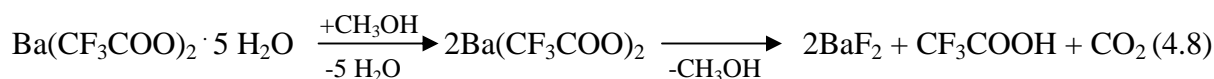


Figura 4.8 Difractogramele de raze X ale pulberii precursoră răcite brusc de la diferite temperaturi

Structura moleculară în reprezentare 3D a $Ba(CF_3COO)_2$ este prezentată în figura 4.9.

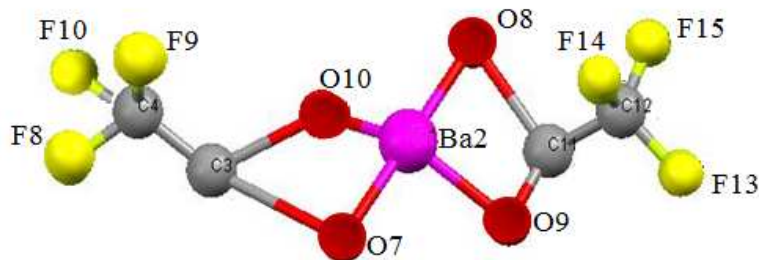


Figura 4.9 Structura moleculară a compusului $Ba(TFA)_2$

Spectrul de vibrație în infraroșu (FT-IR) al soluției precursorare de bariu este prezentat în figura 4.10. Din spectrul FT-IR al soluției precursorare de bariu astfel obținute s-au identificat vibrațiile corespunzătoare grupării O-H de la 3348 cm^{-1} , vibrațiile corespunzătoare COO^- ($1658, 1437\text{ cm}^{-1}$) asimetrice, respectiv simetrice. La 1222 cm^{-1} s-a înregistrat apariția benzii C-F corespunzătoare grupării CF_3^- , iar numerele de undă $1851, 806$ și 728 cm^{-1} corespund modului de vibrație CF_3^- (întindere, forfecare și deformare). La numere de undă mici de 615 cm^{-1} s-a indentificat banda corespunzătoare legăturii Ba-O.

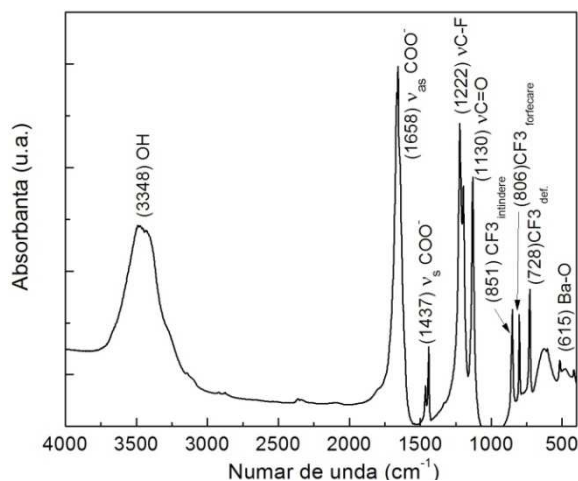


Figura 4.10 Spectrul de vibrație în infraroșu (FTIR) al soluției precursorare de $Ba(TFA)_2 + CH_3OH$

4.2.2.3 Precursorul de cupru $Cu(Prop)_2$

S-a reușit creșterea de monocristale atunci când soluția precursorare a fost supusă unor măsurători de relaxometrie RMN în scopul unui studiu de stabilitate în timp (îmbătrânire). Structura monocristalului $[Cu(CH_3CH_2COO)_2] \cdot H_2O$ s-a determinat prin difracție de raze X pe monocristal.

Analiza structurii cristaline a monocristalului de Cu(Prop)₂

Unitatea structurală prin repetarea căreia se obține rețeaua tridimensională a celulei elementare a monocristalului $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.11) a fost determinată cu ajutorul difractometrului Bruker SMART APEX folosind un monocromator de grafit cu radiație Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Structura a fost rezolvată prin metoda directă SHELXS-97 [12] și rafinată prin diferența succesivă Fourier. Structura moleculară a fost indexată în baza de date *Cambridge Data Base* și a fost acceptată ca și un complex nou, având numărul de înregistrare **CCDC 809698**, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44-1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Datele cristalografice și rezultatul fitării datelor experimentale, împreună cu factorul de rafinare R, sunt prezentate în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4 Datele cristalografice pentru monocristalul de Cu-Prop

Formula structurală	C ₉ H ₁₅ CuO _{6.50}
Masa moleculară	290.75
T [K]	297(2)
Lungime de undă	0.71073 Å
Sistemul cristalografic	monoclinic
Grupul spațial	C 1 2/c 1 (15)
Parametrii celulei elementare	
a (Å)	18.1800
b (Å)	15.3080
c (Å)	10.9300
α (°)	90.00,
β (°)	103.108(7),
γ (°)	90.00
Volumul celulei	2642.08 Å ³
Z	4
Densitatea teoretică	1.462 mg/m ³
Nr. Reflexilor colectate	23128
Mărime monocristalului	0.31 x 0.26 x 0.23 mm
R ₁ [I>2 σ (I)]	0.0674
R ₂ [13]	0.1490
GOF on F ²	1.184

Compusul cristalizează cu o moleculă de apă. Toți hidrogenii au fost atașați în pozițiile ideale pentru grupările CH₃-, respectiv CH₂-, cu excepția atomilor de hidrogen corespunzători apei de cristalizare care nu au fost incluși în rafinare deoarece structura cristalină nu converge

spre datele folosite (prin aplicarea mai multor cicluri de rafinare nu se păstrează parametrii constanți).

Structura moleculară a complexului $\text{Cu}(\text{Prop})_2$ este binucleară cu starea de oxidare 2+ a cuprului. Numărul de coordinare al cuprului este 6 după o geometrie octaedrică, susținută de valorile unghiurilor de legătură 85-90° între O-C-O care sunt comparabile cu valoarea ideală de 90°. Fiecare ion de cupru este coordonat prin două grupări de propionat legate în punte, bidentat. Ionii de cupru sunt conectați prin patru grupări propionat, iar fiecare ion de cupru este coordonat de un acid propionic terminal având rolul de a stabiliza structura.

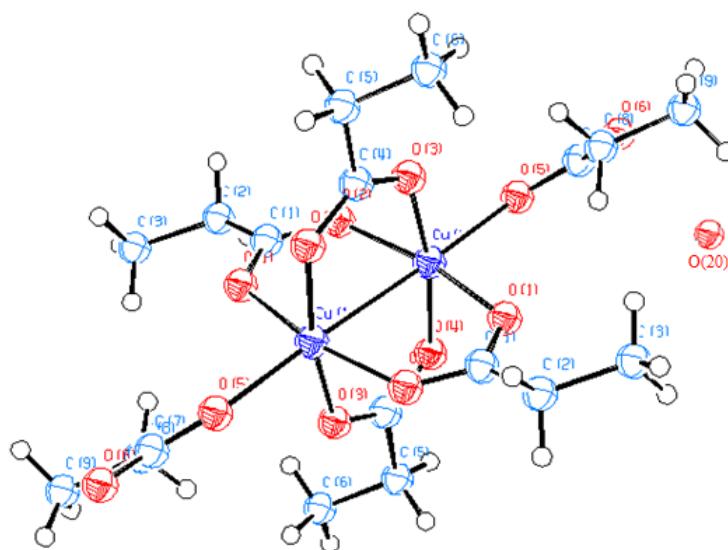


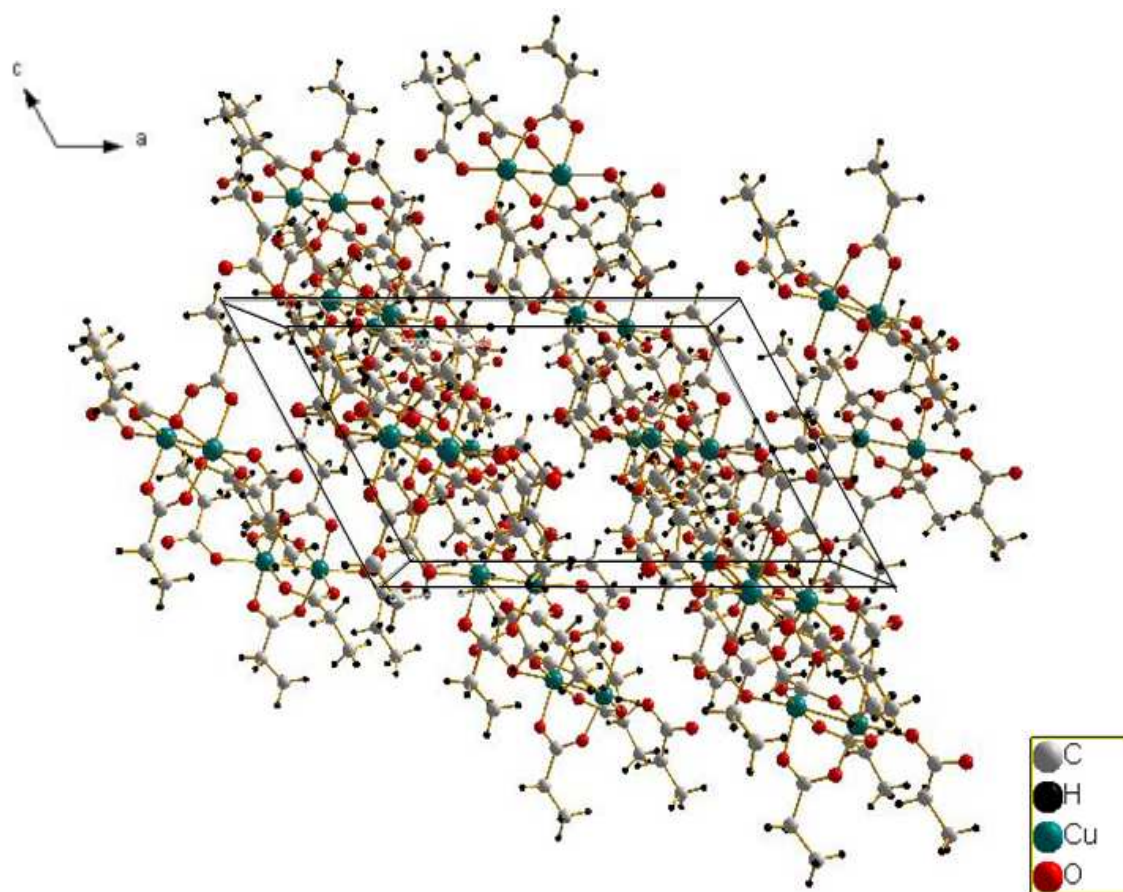
Figura 4.11 Structura monocristalului de tip $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Direcțiile axelor cristalografice sunt notate cu c și a , iar unghiurile dintre axe sunt notate cu α (între b și c), β (între a și c) și γ (între a și b). Sistemul cristalografic din care face parte monocristalul este monoclinic datorită faptului că $a \neq b \neq c$ și $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.

La nivel de împachetare (Fig. 4.12) se poate observa apariția unor lanțuri paralele în planul cristalografic „ac” cu unități polinucleare. Aceste lanțuri sunt mai departe conectate prin legături de hidrogen stabilite între atomul de oxigen al unei grupări carboxilat libere și atomul de oxigen al altei grupări carboxilat adiacente.

Lungimea și unghiurile dintre legături sunt prezentate în tabelul 4.5. Distanța Cu-Cu intradimer este de 2.6 Å, fiind apropiată de alți compuși similari. Această distanță este numai puțin mai mică decât cea din cuprul metalic (2.65 Å) [14].

Pe baza spectrului FT-IR și folosind softul de modelare Spartan a fost modelată structura propionatului de cupru. Pe baza acestei structuri s-au determinat lungimile legăturii (tab. 4.5) care sunt în bună concordanță cu cele obținute din difracția de raze X.


 Figura 4.12 Împachetarea compusului $\text{Cu}(\text{Prop})_2$ în planul cristalografic ac

Tabelul 4.5 Distanțele interatomice (Å) obținute din difracție de raze X și din modelare

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]		Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	
	X-ray	FT-IR		X-ray	FT-IR
C(1)-O(2)	1.257	1.261	C(9)-H(9B)	0.960	0.960
C(1)-C(2)	1.521	1.532	C(9)-H(9C)	0.960	0.960
C(1)-C(2B)	1.501	1.601	C(9B)-C(8B)	1.522	1.523
C(3B)-C(2B)	1.529	1.532	C(9B)-H(9B1)	0.960	0.955
C(3B)-H(3B1)	0.960	0.970	C(9B)-H(9B2)	0.960	0.955
C(3B)-H(3B2)	0.960	0.970	C(9B)-H(9B3)	0.960	0.955
C(3B)-H(3B3)	0.960	0.965	Cu(1)-Cu(1 ⁱ)	2.600	2.700
C(3)-C(2)	1.529	1.530	Cu(1)-O(3)	1.943	1.950
C(3)-H(3A)	0.960	0.955	Cu(1)-O(1)	1.944	1.933
C(3)-H(3B)	0.960	0.970	Cu(1)-O(2)	1.971	1.965
C(3)-H(3C)	0.960	0.970	Cu(1)-O(5)	2.177	2.165
C(4)-O(4)#1	1.250	1.260	Cu(1)-Cu(1)#1	2.599	2.600
C(4)-O(3)	1.253	1.235	O(1)-C(1)#1	1.238	1.234
C(4)-C(5)	1.460	1.435	O(4)-C(4)#1	1.250	1.240
C(4)-C(5B)	1.585	1.601	C(6B)-C(5B)	1.528	1.529
C(5)-C(6)	1.518	1.520	C(7)-O(5)-Cu(1)	136.8	137.5
C(5)-H(5A)	0.970	0.980	O(4)-Cu(1)-O(1)	90.62	90.00
C(5)-H(5B)	0.970	0.980	O(3)-Cu(1)-O(1)	89.68	90.00

Difractograma de raze X a pulberii precursoră și cea a monocristalului, prezentate în figura 4.13, evidențiază formarea aceluiași compus.

În spectrul de difracție de raze X al monocristalului fazele sunt mai bine evidențiate, având maxime de difracție mai mari față de pulbere, acesta fiind constituit dintr-un aranjament regulat de atomi.

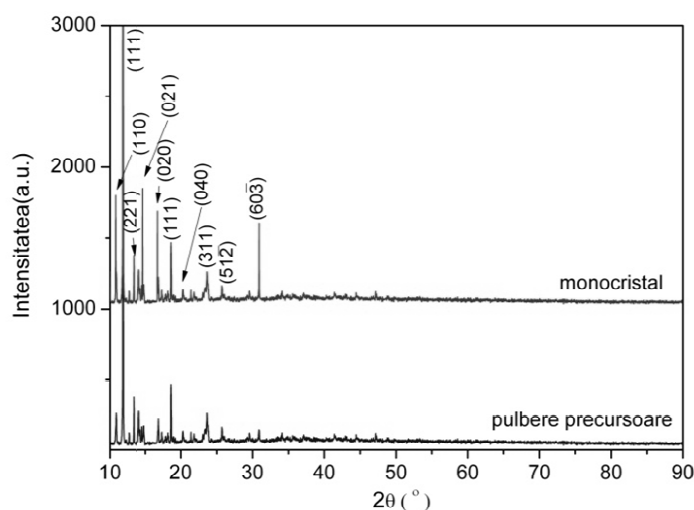


Figura 4.13 Difractogramele de raze X pe pulberea precursoră și pe monocristalul obținut $\text{Cu}(\text{Prop})_2$

Descompunerea termică a pulberii precursoră

Analiza TG-DTA a pulberii precursorului de cupru obținut din acetatul de cupru dispersat în metanol, dizolvat în acid propionic și în care s-a adăugat amoniac s-a realizat în aer și în atmosferă de azot la o viteză de încălzire de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 4.14a,b). Analizele evidențiază faptul ca descompunerea termică se produce în următoarele trei etape:

- $20\text{-}115\text{ }^\circ\text{C}$: pierderea de masă este de 4% atribuită pierderii apei de hidratare pentru precursorul tratat în aer; în atmosferă de azot compusul este stabil până la $250\text{ }^\circ\text{C}$;
- $115\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$: din analiza TG realizată în aer și în atmosferă de N_2 , s-a observat o pierdere bruscă de masă de 66% evidențiată din analiza DTG (Insertie Fig. 4.14a) prin două peak-uri. Din analiza DTA pe precursorul tratat termic în aer, se observă că această pierdere de masă este asociată cu două peak-uri endoterme ($206, 235\text{ }^\circ\text{C}$) și un peak exoterm ($326\text{ }^\circ\text{C}$); în timp ce din analiza DTA realizată în atmosferă de azot descompunerea este asociată cu două peak-uri endoterme ($250, 300\text{ }^\circ\text{C}$). Aceste procese sunt atribuite descompunerii termice și arderii resturilor organice.

➤ 350-700 °C: creșterea în greutate de 3% este atribuită oxidării oxidului cupros (Cu_2O) la oxidului cupric (CuO), evidențiată printr-un peak exoterm la 447 °C. Creșterea în greutate determinată de reacții de oxidare este legată în primul rând de natura atmosferei utilizate.

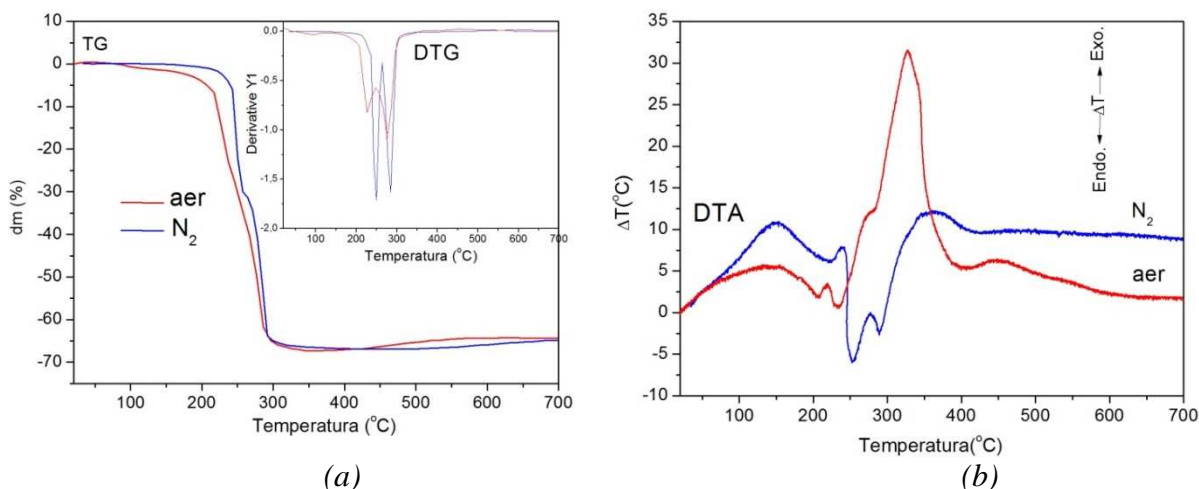


Figura 4.14 (a) Analiza TG, inserție: DTG; (b) DTA a precursorului individual de cupru în aer și atmosferă de azot, viteza de încălzire 10 °C/min

Creșterea concentrației gazului reactiv în oxigen determină o viteză mărită de creștere a greutății, iar folosirea unei atmosfere inerte (azot), unde prezența oxigenului este redusă determină o creștere lentă a greutății (procesele de oxidare au loc într-un interval mai larg de temperatură).

În figura 4.15 se prezintă analiza TG cuplată cu MS a pulberii precursor de cupru realizate în cele două atmosfere (aer și azot), iar în tabelul 4.6 se prezintă corelarea pierderilor de masă cu produșii de descompunere înregistrați de spectrometrul de masă. Din analiza MS realizată în aer și azot (Fig. 4.15a-b) rezultă aceeași produși la descompunere. În atmosferă de aer abundența ionilor este mai mare prin creșterea maximelor m/z deoarece reacțiile se produc într-un interval mai îngust de temperatură (datorită prezenței oxigenului) decât în atmosferă de azot.

Tabelul 4.6 Corelarea analizelor TG-DTA-MS pentru Cu(Prop)

Analiza Etapa (°C)	TG		DTA		MS
	dm(%)		Peak		Produși eliberați
	aer	N_2	aer	N_2	
20-115	1	-	105 endo	-	H_2O ($m/z=18$)
115 -350	66	65	206 endo 235 endo 326 exo	250 endo 300 endo	H_2O ($m/z=18$; 121°C); COOH ($m/z=45$); $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ($m/z=43, 87$; 240°C); CO_2 ($m/z=44$; 240°C)
350 -700	3	1	447 exo	-	oxidarea Cu(I) la Cu (II); creștere de masă

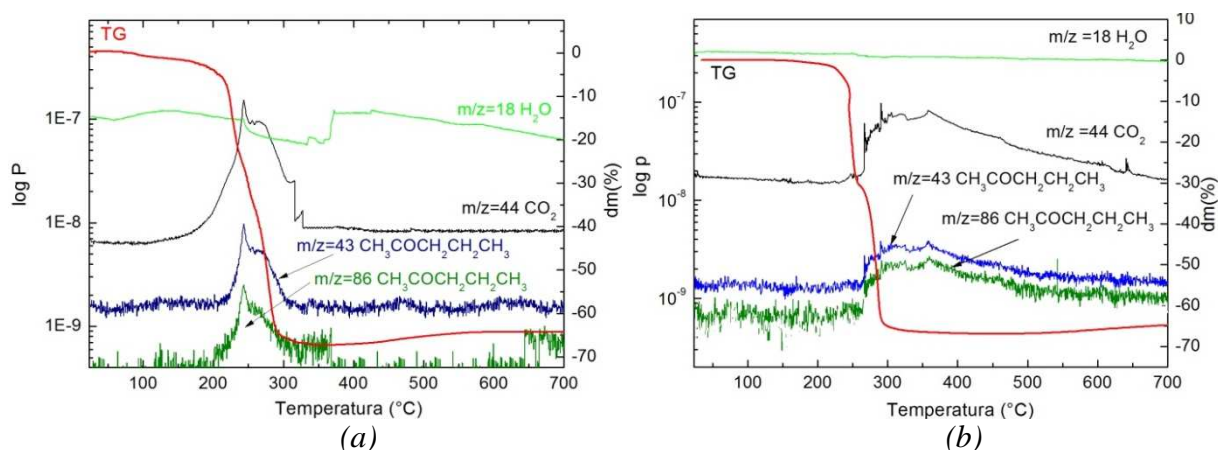
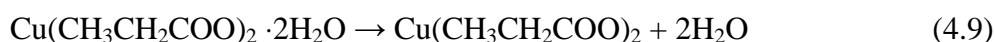


Figura 4.15 Analiza TG-MS a precursorului individual pe baza de cupru: (a) în aer; (b) în atmosferă de azot

Pe baza analizei termogravimetrice realizate pe pulberea precursorului de Cu și considerând CuO compusul final s-a calculat masa precursorului. Valoare de 245.5 u.a.m obținută corespunde unui propionat de cupru hidratat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Schema de descompunere a propionatului este:



Stabilitatea relativă a stărilor de oxidare Cu^{+1} și Cu^{+2} depinde, în mare măsură, de natura liganzilor. Astfel, în prezența apei și la temperatură ionul cupros, Cu^{+1} , este instabil în raport cu ionul cupric, Cu^{2+} , astfel că suferă o reacție de disproporționare $\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^{+1} + \text{Cu}^0$.

Din difractograma de raze X a pulberii precursorare răcite brusc în aer de la temperatura de 360 °C (Fig. 4.16) se poate observa formarea fazei Cu_2O , respectiv Cu metallic. Formarea fazei Cu_2O se datorează oxidării parțiale a Cu.

În intervalul de temperatură 360 - 600 °C are loc oxidarea $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Acest lucru s-a demonstrat din spectrul de raze X pe pulberea răcită brusc de la 600 °C unde s-a evidențiat faza policristalină de CuO. La temperaturile de 600 °C, respectiv 1000 °C a rezultat același compus CuO. Prezența maximelor de difracție ale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ în spectrul de la 1000 °C, se explică prin folosirea α -corindonului pentru analizele termice (TG-DTA).

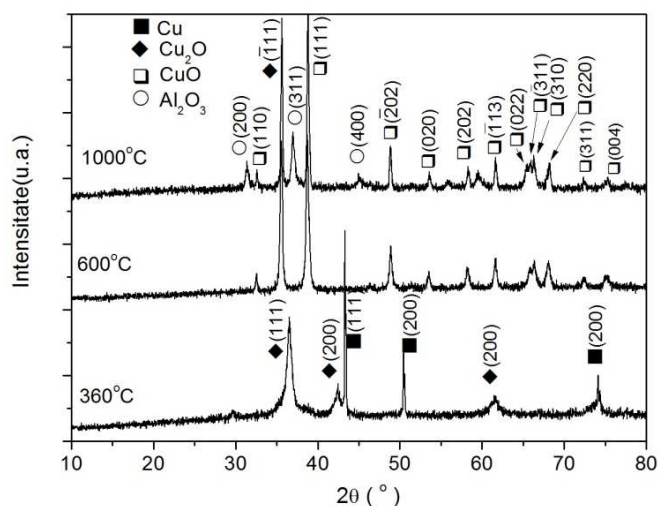


Figura 4.16 Difractogramele de raze X ale pulberii precursorare răcite brusc de la diferite temperaturi, viteza de încălzire $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, atmosfera din timpul tratamentului termic -aer,

Analiza FT-IR a soluției precursorare

Spectrul de vibrație în infraroșu (FT-IR) al soluției precursorului de cupru este prezentată în figura 4.17. S-au analizat spectrele FT-IR prin adăugarea succesivă a solvenților până la limpezirea completă a soluției. Astfel, din spectrul FT-IR al soluției de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ s-au identificat vibrațiile corespunzătoare metanolului, acest fapt datorându-se dispersării acetatului de cupru în metanol. Grupul de peak-uri de la 2983 , 2948 și 2832 cm^{-1} corespunde vibrațiilor legăturii C-H a grupării metil și cele de la 1465 cm^{-1} fiind atribuite grupării CH_3^- .

După adăugarea acidului propionic apar noi moduri de vibrație la 1717 , 1223 cm^{-1} atribuite legăturilor C=O asimetric și respectiv $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ corespunzătoare acestuia. S-au identificat modurile de vibrație la numerele de undă: 1616 , 1417 și 1279 cm^{-1} atribuite vibrațiilor asimetrice, respectiv simetrice de întindere ale legăturii COO^- și CH_2^- asimetrice corespunzătoare propionaților.

În final, după adăugarea amoniacului apare o bandă nouă, caracteristică numărului de undă la 1556 cm^{-1} care ar putea fi atribuită grupării NH după J.L.Ahlich [15]. În urma suprapunerii benzii NH cu cea a apei, s-a realizat o deconvoluție în intervalul $4000 - 3000\text{ cm}^{-1}$ (Fig.4.14b). Prin această metodă a fost identificat cu succes cel de-al doilea mod de vibrație al NH de la 3399 cm^{-1} [16].

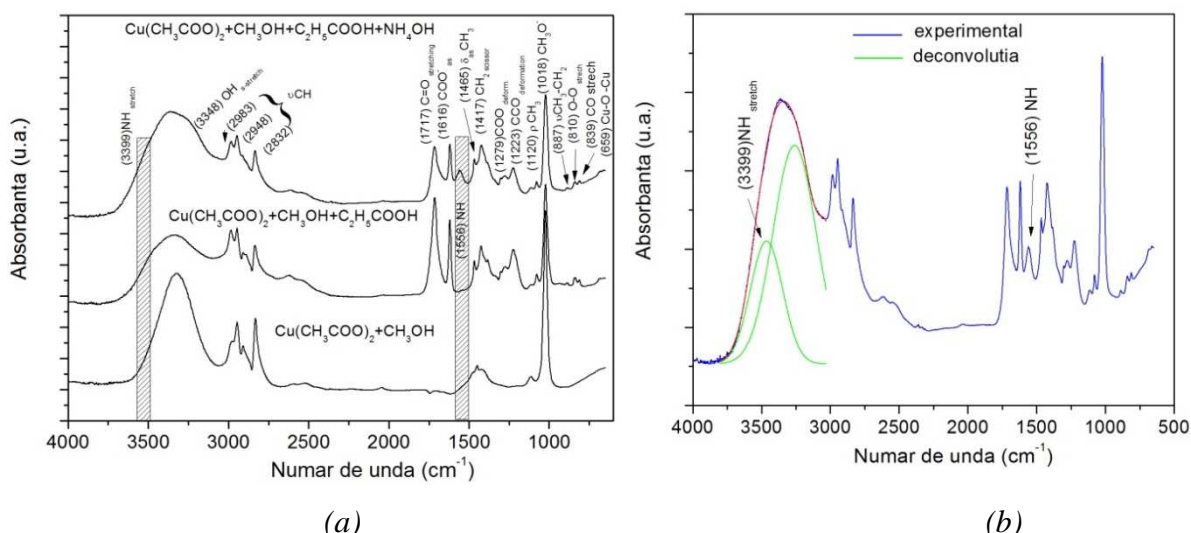


Figura 4.17 (a) Spectrele de vibrație în infraroșu (FT-IR) ale soluției precuroare cu adaugarea treptată de solvenți; (b) Deconvoluția benzii atribuite NH între 4000-3000 cm^{-1}

4.2.3 Caracterizarea soluției și a pulberii precuroare de YBCO-Prop

Caracterizarea soluției precuroare

Mai mulți parametri fizico-chimici ai soluției precuroare au fost măsurați pentru a determina stabilitatea soluției în timp și a asigura o reproductibilitate mare. Astfel, în acest studiu a fost urmărită concentrația de ioni metalici, vâscozitatea, tensiunea superficială și pH-ul. Acest studiu permite stabilirea parametrilor optimi pentru a obține filme epitaxiale de YBCO cu proprietăți supraconductoare bune.

Concentrația soluției și raportul molar al ionilor metalici în soluția precuroare este un factor important pentru a obține filme epitaxiale stoechiometrice. De concentrația soluției depinde și grosimea filmelor. La concentrații mai mari ale soluției precuroare se pot obține filme epitaxiale cu grosimi mai mari printr-o singură depunere.

Tabelul 4.7 Parametrii determinați pentru soluția precuroare de depunere

YBCO-Prop	
[Metal]	[Y]=0.25 M [Ba]=0.5 M [Cu]=0.75 M
pH-ul	5.5
Unghi de contact pe substrat de STO(100)	26°
Vâscozitate	75 cP
Tensiune superficială	28.61 mN/m
Îmbătrânirea soluției	FT-IR, RMN

Vâscozitatea este un parametru important al soluției de depunere deoarece de valoarea ei depind mulți factori cum sunt: gradul de udare pe substrat, unghiul de contact, tensiunea superficială și nu în ultimul rând grosimea filmelor. Vâscozitatea soluției precursorare a fost măsurată la temperatura camerei cu un Reometrul Haake RheoStress 600 (Fig. 4.18a). Cantitatea de soluție folosită pentru o măsurătoare a fost de 1 ml. Valoarea vâscozității a fost determinată la un semnal η constant (evitând instabilități ale instrumentului de măsură). Pentru soluția precursorare s-a obținut o vâscozitate $\eta = 0.075 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 75 \text{ cP}$. După 45 zile de la prepararea soluției nu s-a înregistrat modificării a vâscozității.

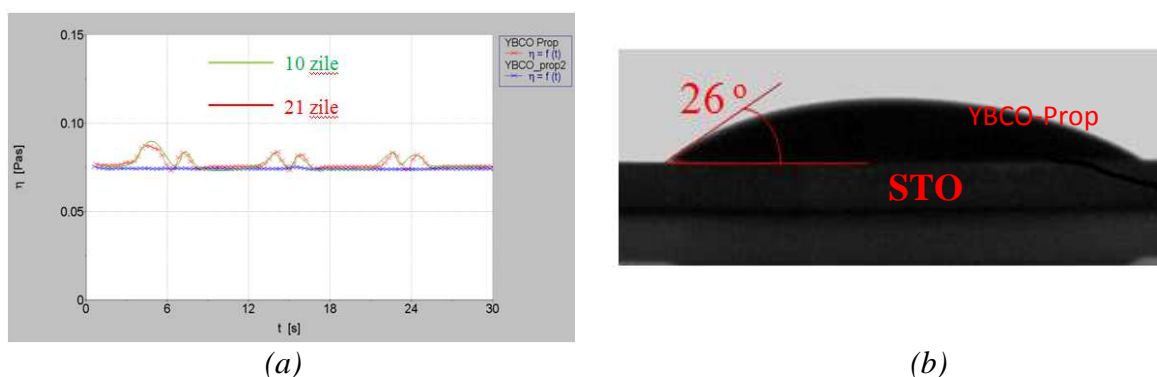


Figura 4.18 (a) Variația vâscozității în funcție de timp; (b) Unghiul de contact format de soluția precursorare cu substratul

Unghiul de contact pentru soluția precursorare de YBCO a fost determinat prin fotografierea cu o cameră video digitală și prelucrarea imaginii cu un soft dedicat (Fig. 4.18b). După prelucrarea imaginii, unghiul de contact pentru gradul de umectare calculat a fost de 33° , în bună concordanță cu literatura de specialitate. Această valoare este caracteristică pentru soluții cu un grad mare de udare.

Tensiunea superficială constituie, pe lângă vâscozitate și unghi de contact, a treia caracteristică importantă a soluției precursorare. Principiul se bazează pe măsurarea unei picături formate la capătul unui capilar (stalagmometru) alimentat cu lichidul de analizat în momentul desprinderii. Evaluarea volumului picăturii s-a realizat prin metoda de analiză video-opto-electronică. Pentru soluția precursorare s-a obținut o valoare a tensiunii superficiale de 28 mN/m .

Metoda FT-IR a fost utilizată pentru a determina modurile de vibrație din soluția precursorare și pentru a urmări evoluția lor în timp (Fig.4.19). Banda largă cuprinsă între 3750 și 3100 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturii O-H corespunzătoare apei. Această bandă largă dispăre la concentrarea sub vid a soluției (93 mbar , temperatura 75°C).

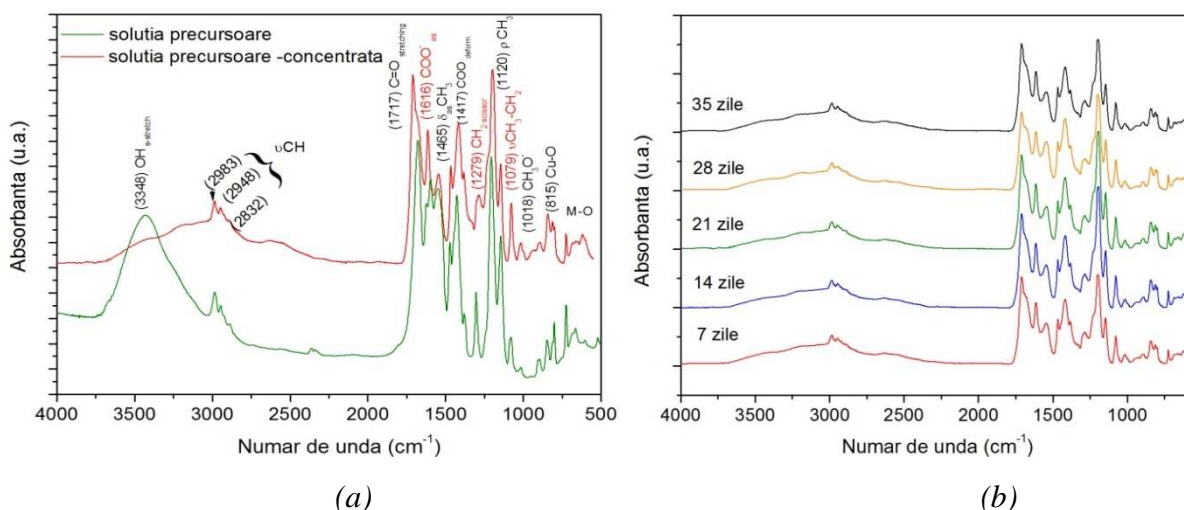


Figura 4.19 (a) Spectrele FT-IR corespunzătoare soluției precursorare de YBCO; (b) Variația spectrelor FT-IR în timp

Soluția precursorare prezintă frecvențele vibrațiilor caracteristice ionului carboxilat (COO^-) la 1717 cm^{-1} , precum și vibrațiile de schelet/catenă corespunzătoare propionaților la 1616 , 1417 și 1279 cm^{-1} atribuite vibrațiilor asimetrice, respectiv simetrice de întindere ale legăturilor COO^- și CH_2 - asimetric. În intervalul $750 - 500 \text{ cm}^{-1}$ modurile de vibrație sunt atribuite legăturilor metal oxigen (M-O). S-a urmărit evoluția modurilor de vibrație pe o perioadă de 45 zile, timp în care nu s-a observat nicio modificare.

Îmbătrânirea soluției în timp s-a urmărit prin analiza de relaxometrie RMN. Aceasta se bazează pe efectul indus de centrul de relaxare asupra timpului efectiv de relaxare a probei studiate. Parametrii măsurați sunt timpul de relaxare transversală (T_2) și ecoul de spin (Fig.4.20).

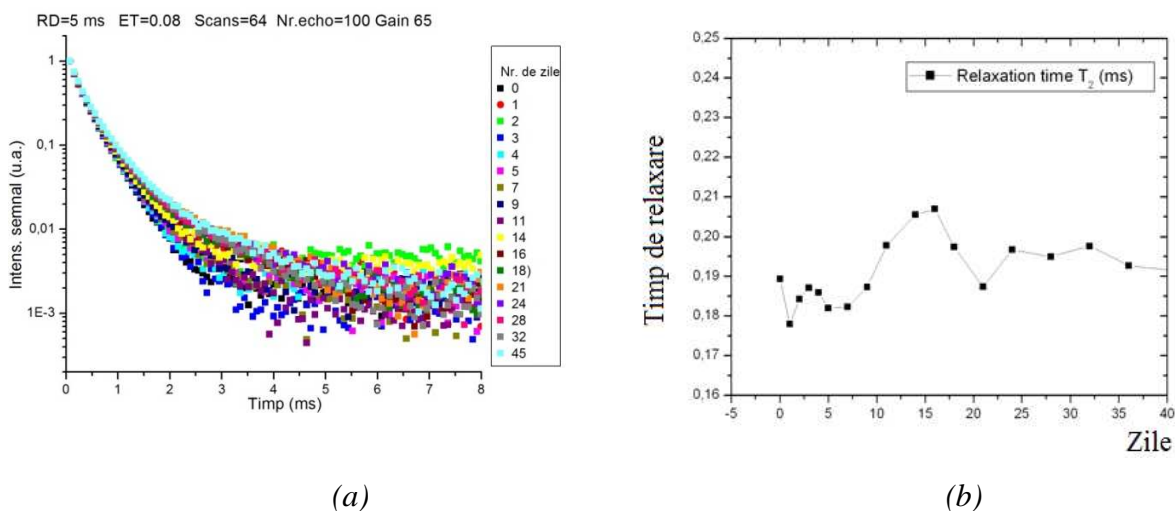


Figura 4.20 (a) Variația ecoului de spin; (b) Timpul T_2 de relaxare a soluției precursorare YBCO-Prop

Din figura 4.20(a) se poate observa că variația ecoului de spin nu are o singură componentă exponențială. Acest lucru se datorează influenței fiecărui precursor în parte sau a centrilor paramagnetici din soluția precursoră. Din evoluția ecoului de spin în timp nu se observă o modificare în timpul de îmbătrânire al soluției precursoră.

După cum se poate observa din figura 4.20(b), timpul de relaxare transversală este relativ constant, nu sunt variații semnificative. Din aceste măsuratori rezultă o stabilitate în timp a soluției precursoră de 45 zile.

Caracterizarea pulberii precursoră

Analizele TG-DTA pe pulberea precursoră s-au efectuat la o viteză de încălzire de 10 °C/min în aer și în atmosferă de oxigen uscat și umidificat. Efectuarea analizei termice în atmosferă controlată permite studiul echilibrelor reacțiilor de descompunere termică. La procesele de descompunere (deshidratări, decarbonatări, etc.) disocierea probei începe în momentul în care presiunea de disociere depășește presiunea parțială a aceluiași gaz în imediata apropiere a probei de analizat. Dacă atmosfera din timpul tratamentului termic conține o concentrație mai mică de oxigen (aer), creșterea concentrației acestuia va duce la creșterea vitezei de descompunere. Din analiza TG-DTA (Fig. 4.21a,b) se observă că la încălzirea progresivă a probei analizate au loc succesiv trei procese globale și anume un proces endoterm și două procese exoterme.

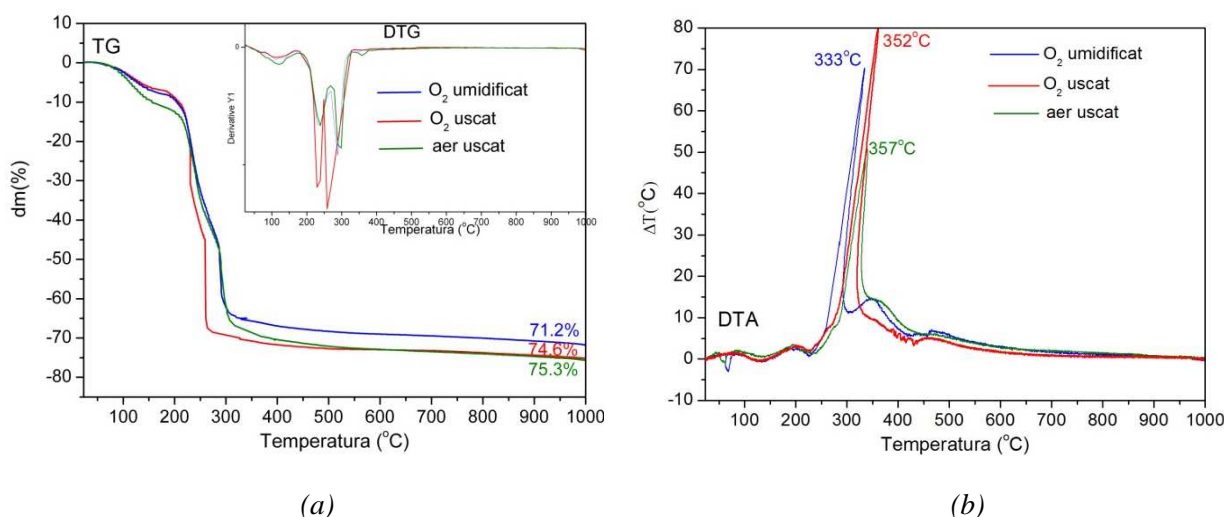


Figura 4.21 Curbele (a) TG Inserție: DTG; (b) DTA a pulberii precursoră tratate în aer, oxigen uscat și umidificat

Prima etapă: $T = 60-180$ °C. Prima pierdere în greutate are loc în intervalul de temperatură 60-180 °C și corespunde unei pierderi de aproximativ 12 % din greutatea inițială,

însoțită de două efecte endoterme la 70 °C și 139 °C observate din curba DTA. Așa cum se demonstrează prin măsurătorile MS (Fig 4.23), această pierdere de masă poate fi atribuită evaporării apei adsorbite.

A doua etapă: T = 180-450 °C. În a doua etapă are loc o pierdere bruscă de masă de aproximativ 64% în aer și în atmosferă de oxigen uscat. În atmosferă de oxigen umed pierderea de masă în această etapă este de 61.2%. Din informațiile furnizate de literatura de specialitate, precum și din cercetările noastre s-a constatat că această diferență se poate explica prin sublimarea parțială a cuprului în timpul tratamentului termic, comportament care a fost studiat de către T. Dawley și col. [17].

Această pierdere de masă este asociată cu un peak exoterm evidențiat din analiza DTA. Din analiza DTA rezultă că reacțiile se produc mai rapid în oxigen umidificat, fapt demonstrat prin deplasarea peak-ului de la 357 °C în aer la 339 °C în atmosferă de O₂ umidificat. În această etapă are loc reacția de combustie a pulberii precursorare de YBCO. Producții gazoși degajați în acest interval de temperatură sunt CO₂ (m/z = 44), apă (m/z = 18), acetonă (m/z = 58), resturi acide (m/z = 45, 69) corespunzătoare CF₃COOH (Fig. 4.23). Descompunerea propionatului este evidențiată prin degajarea de 2 -pentanonă (m/z = 43) înregistrată de spectrometrul de masă.

A treia etapă: T= 450-800 °C. În a treia etapă pierderea totală de masă înregistrată în intervalul 520-800 °C este de aproximativ 1%. Pe curba TG s-a înregistrat o ușoară creștere de masă, care ar putea fi asociată cu oxidarea parțială a Cu⁺¹ la Cu²⁺, așa cum s-a demonstrat la descompunerea precursorului individual de Cu. Pierderea totală de masă în aer și în oxigen uscat este de aproximativ 75 %, dar în oxigen umidificat pierderea de masă este de 71.2%.

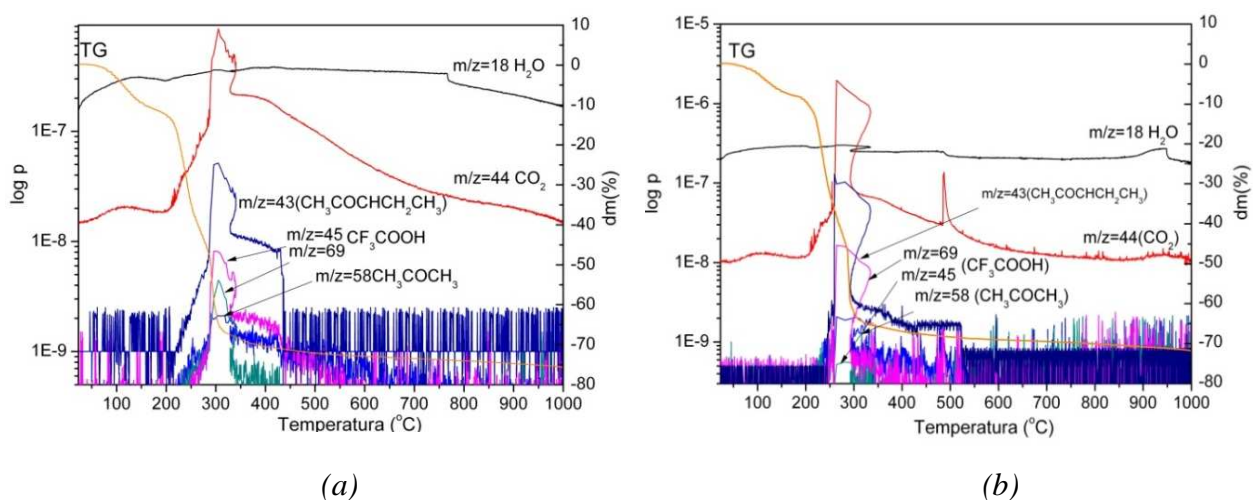


Figura 4.23 Rezultatele măsurătorilor TG-MS efectuate pe gelul uscat de YBCO în aer (a) și în oxigen umidificat (b)

Întrucât alura curbei DTA este influențată de cantitatea probei luată pentru analiză și la cantitate constantă (ca și în cazul studiat), curba DTA poate să ofere și informații cantitative. Aria peak-ului unui proces oferă informații cantitative asupra procesului, întrucât există o proporționalitate între cantitatea de căldură schimbată Q și suprafața peak-ului S :

$$S = k \cdot Q \quad (4.12)$$

Coeficientul de proporționalitate k depinde de toți factorii care influențează temperatura maximă a peak-ului și suprafața acestuia. Indiferent de numărul parametrilor luați în considerare, aria peak-ului este proporțională cu efectul termic care i-a dat naștere. Suprafața de sub un asemenea peak este cu atât mai mare, cu cât conținutul de oxigen este mai scăzut (Fig. 4.22), ceea ce poate permite formarea unui număr mare de cristalite.

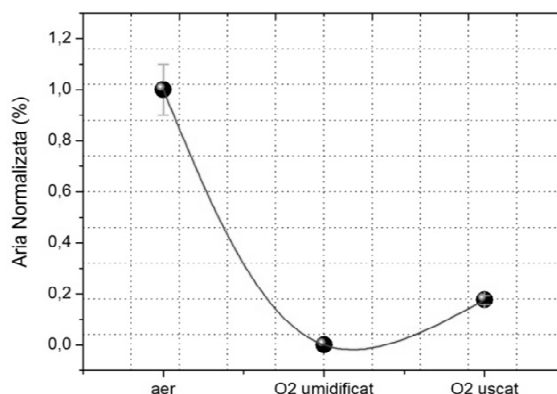


Figura 4.22 Aria normalizată a peak-ului exoterm cuprins între 333 -357 °C pentru cele trei atmosfere (aer, O₂ umidificat, O₂ uscat)

În tabelul 4.8 sunt centralizate etapele de descompunere și pierderile de masă corelate cu rezultatele obținute din MS în cele trei medii aer, oxigen și oxigen umidificat, pentru descompunerea pulberii precursorare de YBCO-Prop.

Tabelul 4.8 Corelarea analizelor TG-DTA-MS pentru descompunerea pulberii precursorare

Analiza	TG			DTA			MS
	dm(%)			Peak (°C)			
Etapa (°C)	aer	O ₂ uscat	O ₂ umed	aer	O ₂ uscat	O ₂ umed	Produși eliberați
20-180	10.5	9	9	70 endo-, 139endo-			H ₂ O (m/z=18)
180-450	64	64.4	61.2	357 exo- 370exo-	352exo- 380exo-	333e xo- 380exo-	m/z = 45, 69 CF ₃ COOH m/z = 44 CO ₂ m/z = 58 CH ₃ COCH ₃ m/z = 43 CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃
450-800	1	1.2	1	480 exo-	480exo-	480exo-	oxidarea Cu(I) la Cu (II); creștere de masă
Total	75.3	74.6	71.2				-

În figura 4.24 sunt prezentate difractogramele de raze X ale pulberii precursoră de YBCO încălzite la diferite temperaturi și răcite brusc. Viteza de încălzire este de 10 °C/min, iar tratamentul se face în aer. Pulberea uscată la 80 °C prezintă un caracter cristalin, dar maximele de difracție nu s-au putut identifica (deoarece acestea nu sunt indexate într-o baza de date). În mod surprinzător pulberea răcită brusc de la 200 °C prezintă un caracter amorf. La temperatura de 500 °C s-a evidențiat formarea fazei $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (BYF), unde $x=0.35$. S-au identificat de asemenea maximele de difracție corespunzătoare cuprului metallic precum și oxizii acestuia (Cu_2O , CuO). Din spectrul de difracție a pulberii precursoră răcită brusc de la 900 °C s-au identificat maximele de difracție corespunzătoare fazei BYF (cu intensitate scăzută) și a fazei $Y_2Cu_2O_5$ policristaline. Formarea fazei $Y_2Cu_2O_5$ este rezultatul dintre reacția Y_2O_3 , format la descompunerea BYF cu CuO deja existent în matrice.

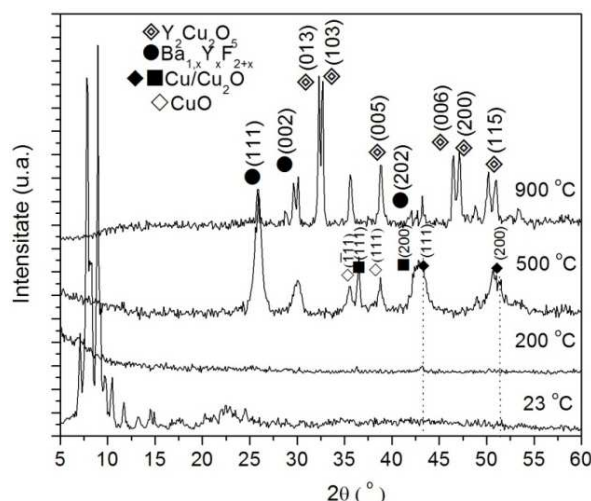


Figura 4.24 Difractogramele de raze X pe pulberea precursoră răcită brusc de la diferite temperaturi-încălzirea pulberii s-a realizat în aer

Analiza termogravimetrică a pulberii precursoră de YBCO a fost comparată cu analizele termogravimetrice ale precursorilor individuali (Fig. 4.25). Din analiza TG se poate observa faptul că intervalul de temperatura în care are loc descompunerea pulberii precursoră coincide cu intervalul de temperatură în care are loc descompunerea precursorilor individuali de Y, Ba și Cu. S-a trasat curba TG teoretică (Fig. 4.25b) pentru pulberea precursoră ținând cont de curbele TG obținute experimental (Fig.4.25a) pentru fiecare precursor, precum și de raportul stoichiometric al ionilor metalici Y:Ba:Cu (1:2:3).

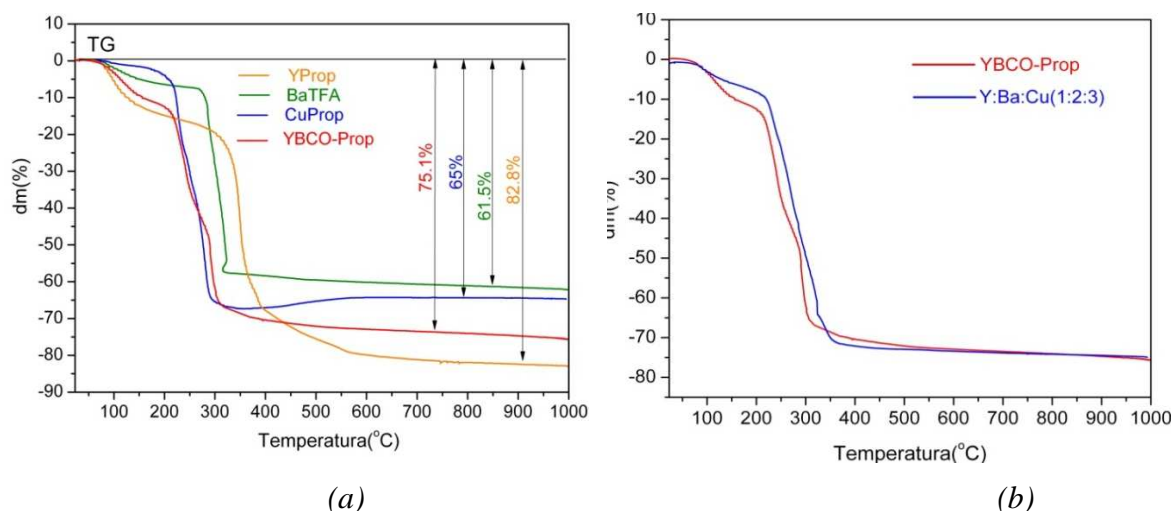


Figura 4.25 Analiza TG (a) a pulberii precursorilor individuali; (b) TG teoretică calculată din Y:Ba:Cu(1:2:3) în aer (curba albastră)

Se poate observa că pierderea de masă coincide cu pierderea de masă obținută experimental. Alura curbei este foarte apropiată de cea obținută experimental pe pulberea precursoră de YBCO-Prop.

Așa cum se poate observa, evoluția curbei DTA (Fig. 4.26a) a pulberii precursoră de YBCO-Prop este influențată de descompunerea fiecărui precursor în parte. Astfel, fiecărui peak înregistrat pe curba DTA a pulberii precursoră îi corespunde descompunerea unui precursor din amestec. Peak-ului endoterm de la 250 °C, observat în curba DTA a pulberii precursoră, îi corespunde peak-ul endoterm observat la descompunerea precursorului de cupru. Peak-ul exoterm de la 337 °C înregistrat pe pulberea precursoră este atribuit descompunerii precursorului de bariu și cupru, iar peak-ul exoterm de la 371 °C este atribuit descompunerii precursorului de ytriu.

În concluzie, fiecare efect termic (endo-, exo-) de pe curba DTA a pulberii precursoră reprezintă o etapă de descompunere corespunzătoare precursorilor metalici individuali. Astfel, curba DTA a pulberii precursoră este obținută printr-o suprapunere de efecte termice care au loc simultan sau la diferite temperaturi, în funcție de temperatura de descompunere a precursorilor utilizați. Succesiunea fazelor cristaline în formarea compusului YBCO pe măsura descompunerii precursorilor în funcție de creșterea temperaturii este prezentată în figura 4.26(b).

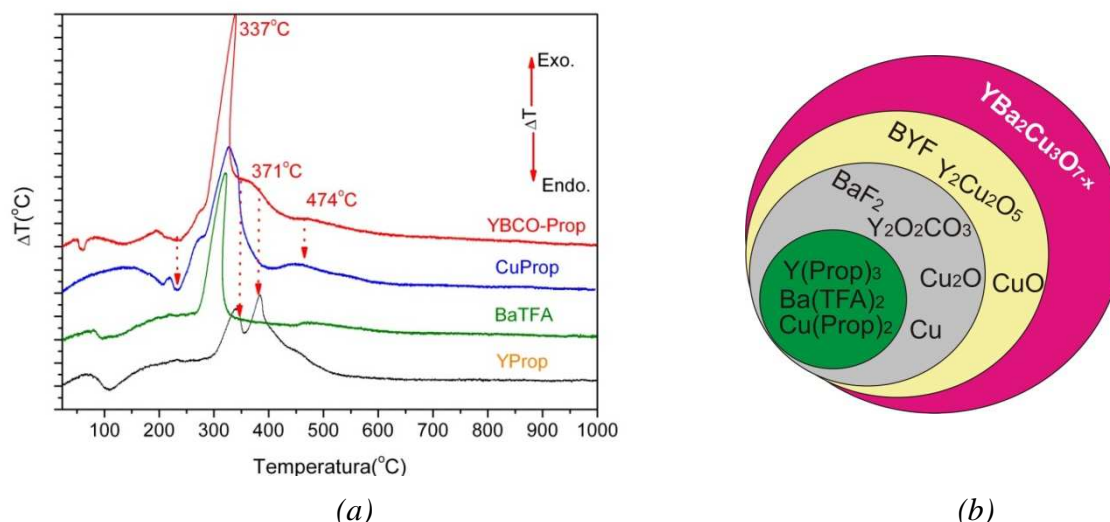


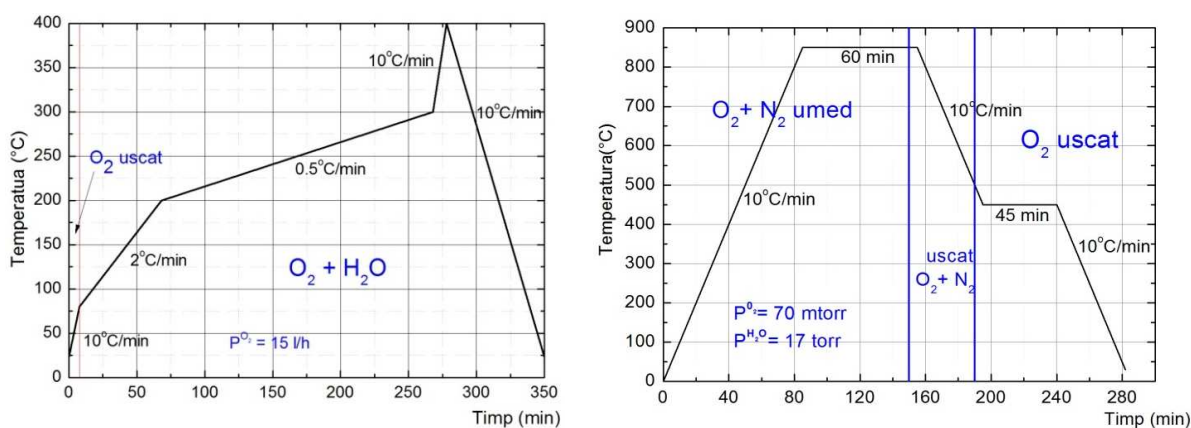
Figura 4.26 (a) Analiza DTA a pulberii precursorilor individuali și a pulberii precursorare de YBCO; (b) Evoluția fazelor cristaline la formarea compusului YBCO

4.2.4 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop pe substraturi monocristaline de STO

Pentru a obține filme epitaxiale de YBCO, soluția de depunere concentrată, obținută în prealabil, a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO_3 (STO) la turații de 3000 rpm timp de 60 secunde. Înainte de depunere substraturile monocristaline de (100)STO au fost spălate în baia de ultrasunete în acetonă și în alcool 2-izopropilic timp de 10 minute, pentru eliminarea impurităților de pe suprafață.

Filmele precursorare astfel depuse au fost supuse unui tratament termic în două etape: în prima etapă – de piroliza (Fig. 4.27a), filmele au fost încălzite lent la 400°C în atmosferă de oxigen umidificat (presiunea parțială a vaporilor de apă a fost de aproximativ 17 mTorr) pentru ca precursorii de tip propionat și trifluoroacetat să se descompună, iar în a doua etapă - de cristalizare, filmele au fost tratate până la 850°C în atmosferă de amestec de N_2 și O_2 umidificat (Fig. 4.27b).

Tratamentul de temperatură joasă (piroliză) al filmelor precursorare de YBCO obținute după procedeul MOD-Prop a avut loc în atmosferă de oxigen umidificat conform diagramei din figura 4.27(a). Filmele au fost încălzite până la 80°C cu $10^\circ\text{C}/\text{min}$ în atmosferă de oxigen uscat pentru eliminarea solventului din filmul crud. Atmosfera uscată până la 80°C împiedică filmul crud (precursor) să absoarbă umiditatea atmosferică care ar deteriora suprafața filmului. De la temperatura de 80°C până la 200°C filmele au fost încălzite cu $2^\circ\text{C}/\text{min}$, iar de la 200°C până la 300°C cu $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Această viteză mică de încălzire împiedică apariția fisurilor în film.



(a) (b)
 Figura 4.27 Tratamentul termic de piroliză (a) și cristalizare (b)

De la 300 °C la 400 °C au fost încălzite cu 10 °C/min, după care au fost răcite la temperatura camerei în aceeași atmosferă.

Pentru a obține filme epitaxiale de YBCO filmul pirolizat a fost supus unui tratament termic de temperatură înaltă în atmosferă controlată, așa cum se prezintă în diagrama din figura 4.27(b). Tratamentul termic de temperatură înaltă s-a realizat cu o viteză de 10 °C /min până la 850 °C, cu un palier de o oră în atmosferă de amestec umidificat de oxigen și azot (17 Torr H₂O, 70 mTorr = 0.0093 MPa O₂). Această presiune de

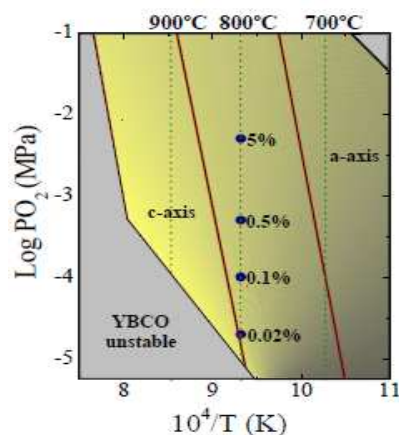


Figura 4.28 Diagrama de faza a orientării filmului de YBCO în funcție de presiunea de O₂ [1]

oxigen este necesară pentru creșterea epitaxială a filmelor de YBCO cu axa *c* perpendiculară pe substrat (Fig. 4.28). Cu 10 minute înainte de terminarea palierului de la 850 °C s-a trecut de la un amestec umed la un amestec uscat de oxigen și azot. Filmul a fost răcit până la 450 °C cu o viteză de 10 °C/min menținut la această temperatură timp de 45 min în flux de oxigen uscat. Acest palier se face pentru a asigura necesarul de oxigen pentru formarea fazei ortorombice (supraconductoare) a filmului de YBCO. Tratamentul termic utilizat în acest studiu este asemănător cu cel prezentat în literatură [18-19].

Pentru a studia descompunerea și evoluția fazelor care au loc în timpul pirolizei s-au efectuat cercetări preliminare pe pulberea precursoră, simulând prin analize termogravimetrice cuplate MS diagrama de piroliză. Aceste informații sunt utile în stabilirea procesului de descompunere la piroliză a filmelor precursoră.

4.2.4.1 Evoluția descompunerii pulberii precursoră în timpul tratamentului de piroliză

În acest paragraf se prezintă etapele de descompunere a pulberii precursoră în timpul tratamentului de temperatură joasă (piroliză) efectuat pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO. Din analiza termogravimetrică cuplată cu spectrometria de masă s-a urmărit atât evoluția masei, cât și a gazelor care se degajă în timpul tratamentului de piroliză.

Descompunerea pulberii precursoră, conform analizei TG, are loc în trei etape. Aceste etape sunt evidențiate și în figura 4.29.

În prima etapă în intervalul de temperatură de 23-200 °C, are loc o scădere de masă de 7% care se datorează evaporării apei de hidratare și, cu ajutorul spectrometrului de masa, s-a înregistrat fragmentul $m/z=18$ corespunzătoare acesteia (Fig. 4.30).

În a doua etapă corespunzătoare temperaturii de 200-250 °C s-a determinat o pierdere de masa de 31 %. În acest interval de temperatură s-au evidențiat fragmentele corespunzătoare acetonei ($m/z=58$), acidului trifluoroacetic ($m/z = 69$) și CO_2 ($m/z = 44$). Această scădere bruscă de masă coincide cu descompunerea precursorului de bariu prin eliminarea fragmentului cu $m/z=69$, corespunzător acidului trifluoroacetic.

În a treia etapă cuprinsă între 250-400 °C s-a evidențiat o pierdere de masă de 32%, înregistrându-se de către spectrometrul de masă fragmentele $m/z = 43$, 44 atribuite la 2-pentanonă și CO_2 .

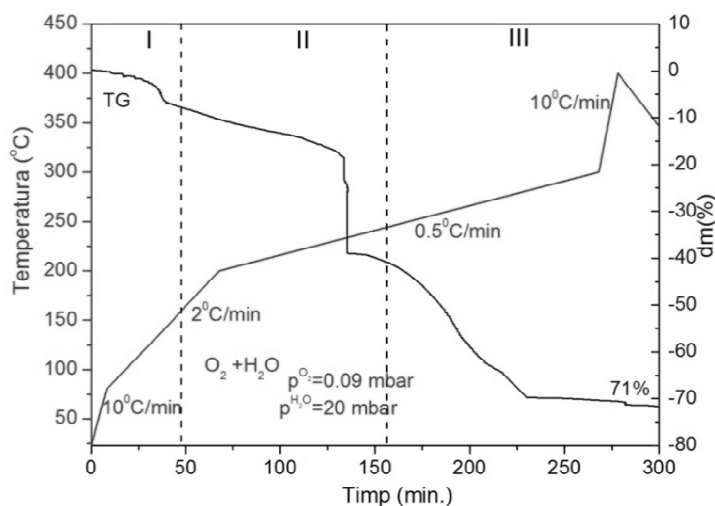


Figura 4.29 Analiza TG a pulberii precursoră în atmosferă de oxigen umidificat; Vitezele de încălzire conform diagramei de tratament termic-piroliză

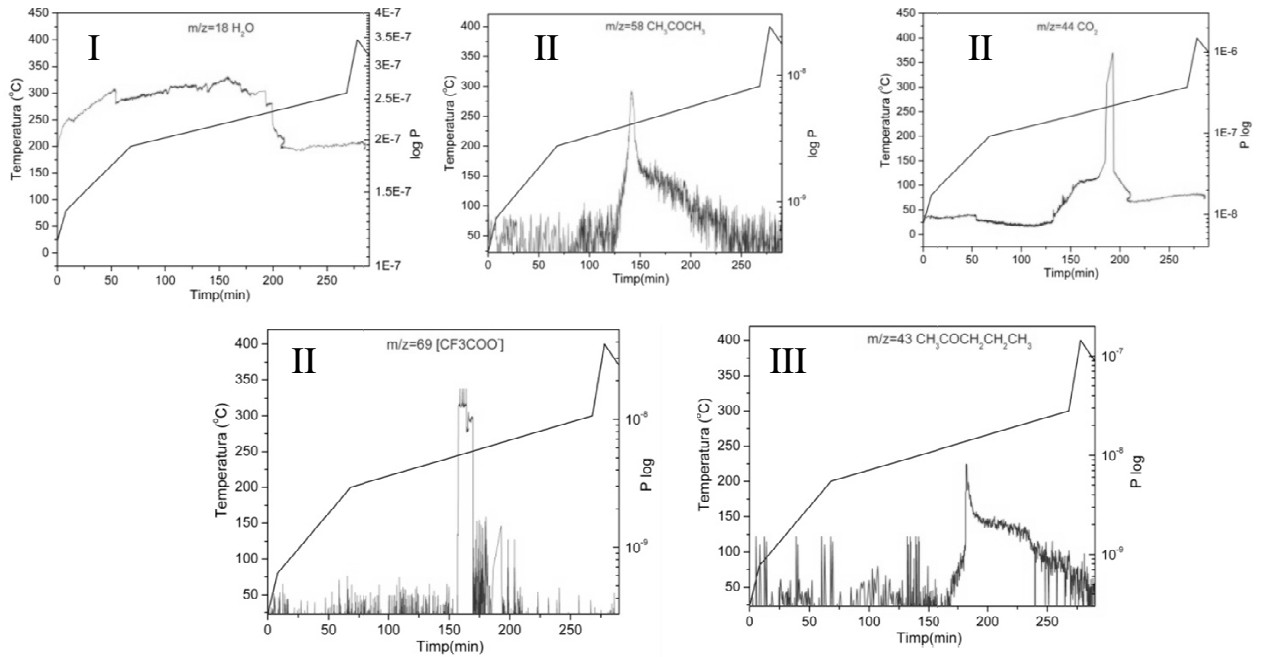


Figura 4.30 Fragmentele m/z înregistrate din MS în timpul tratamentului termic de piroliză în etapele corespunzătoare

Pentru identificarea fazelor cristaline în timpul procesului de piroliză, pulberea precursoră a fost încălzită la diferite temperaturi și răcită brusc (Fig. 4.31).

Pentru temperaturile de 23, respectiv 200 °C nu s-a reușit identificarea fazelor cristaline (nu sunt indexate). La temperatura de 250 °C s-a observat apariția Cu_2O rezultat din descompunerea propionatului de cupru. La creșterea temperaturii (300 °C) s-a evidențiat apariția fazei $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (BYF), unde x este de 0.35 [20].

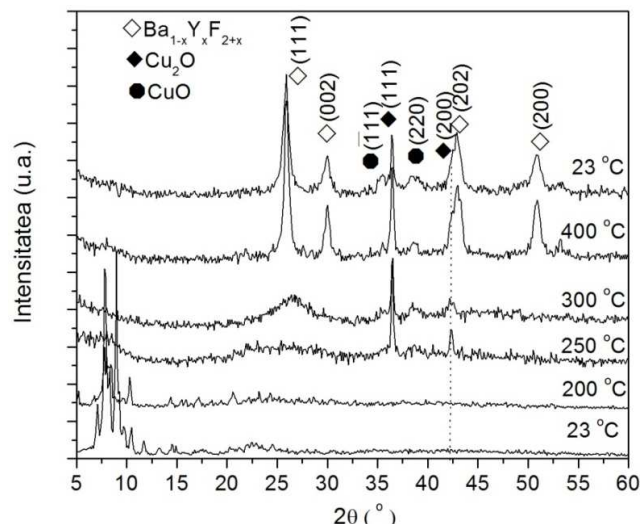
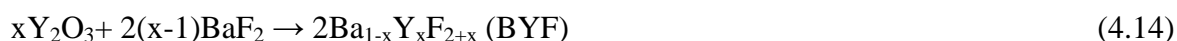
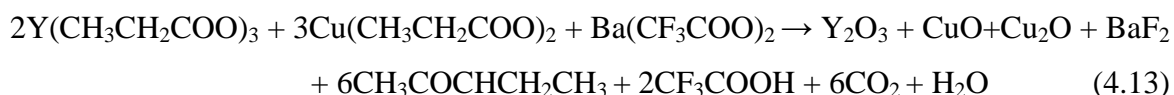


Figura 4.31 Difractogramele de raze X ale pulberii precursoră de YBCO răcită brusc de la diferite temperaturi; linia punctată reprezintă poziția teoretică a peak-ului (Cu_2O)

Pentru pulberea răcită brusc de la 400 °C se observă o creștere a maximelor de difracție corespunzătoare fazei BYF. La această temperatură are loc și oxidarea parțială a Cu₂O la CuO. Acest fapt este pus în evidență prin apariția fazei cristaline a CuO.

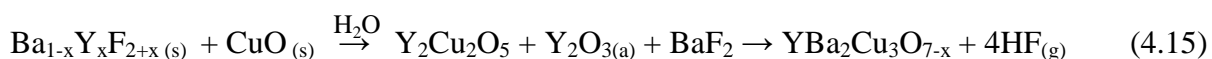
Reacțiile care au loc în timpul procesului de piroliză sunt redată în ecuațiile de mai jos.



Reacțiile chimice sunt imperfect reprezentate, acestea exprimă doar raportul stoichiometric între starea inițială și cea finală a entităților care reacționează. Cele mai multe reacții chimice sunt procese complicate, decurgând uneori în mai multe stadii sau etape consecutive. În multe reacții apar produși intermediari, specii chimice instabile care iau parte efectiv la mersul reacției.

Nanocristalitele de CuO formate în timpul procesului de piroliză sunt esențiale pentru formarea și creșterea epitaxială a YBCO. Matricea BYF este săracă în cupru în imediata vecinătate a nanocristalitelor de CuO și bogată în Cu în rest. La temperaturi mai mari de 550 °C, matricea BYF se descompune într-o matrice amorfă de Y₂O₃ și oxifluorură de bariu Ba(OH) [13].

Formarea compusului YBCO se realizează conform reacției (ec. 4.15):



4.2.4.2 Caracterizarea structurală a filmelor epitaxiale de YBCO

Caracterizarea filmelor subțiri de YBCO presupune două etape: în prima etapă – caracterizarea structurală și a gradului de epitaxie, prin intermediul difracției de raze X, și a doua etapă de investigare a morfologiei prin microscopia de forță atomică (AFM), microscopia electronică de baleaj (SEM) și microscopia electronică de transmisie (TEM).

Caracterizarea structurală a filmului de YBCO s-a efectuat după piroliză pentru a evidenția fazele formate și gradul de cristalizare, precum și după tratamentul termic final pentru a se evidenția gradul de epitaxie.

În figura 4.32 se prezintă difractograma de raze X a filmului de YBCO rezultat în urma pirolizei, trasată în scară logaritmică pentru o mai bună evidențiere a fazelor cristaline. Se observă caracterul slab cristalin al filmului pirolizat, iar fazele cristaline prezente sunt

$Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$, Cu_2O și CuO . Aceste faze au fost identificate și în studiul efectuat pe pulberea precursoră răcită brusc de la 400 °C.

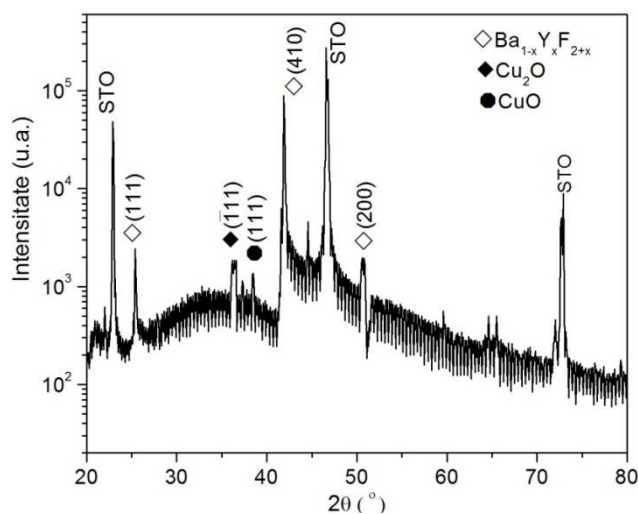


Figura 4.32 Difractograma de raze X a filmului de YBCO după piroliză

Pentru a se urmări bandă de vibrație $C=O$ (1717 cm^{-1}) corespunzătoare grupării carboxil (COO^-) și implicit a conținutului de carbon, filmele au fost răcite brusc de la diferite temperaturi și analizate cu spectrometrul FT-IR (Fig. 4.33a). Spectrele astfel înregistrate sunt prezentate în figura 4.33(b). Se constată că pe de o parte poziția benzii rămâne constantă, iar pe de altă parte intensitatea și alura benzii se schimbă pe măsura creșterii temperaturii. Banda de vibrație $C=O$ pentru filmul crud (25 °C) prezintă cea mai mare intensitate și scade în intensitate odată cu creșterea temperaturii.

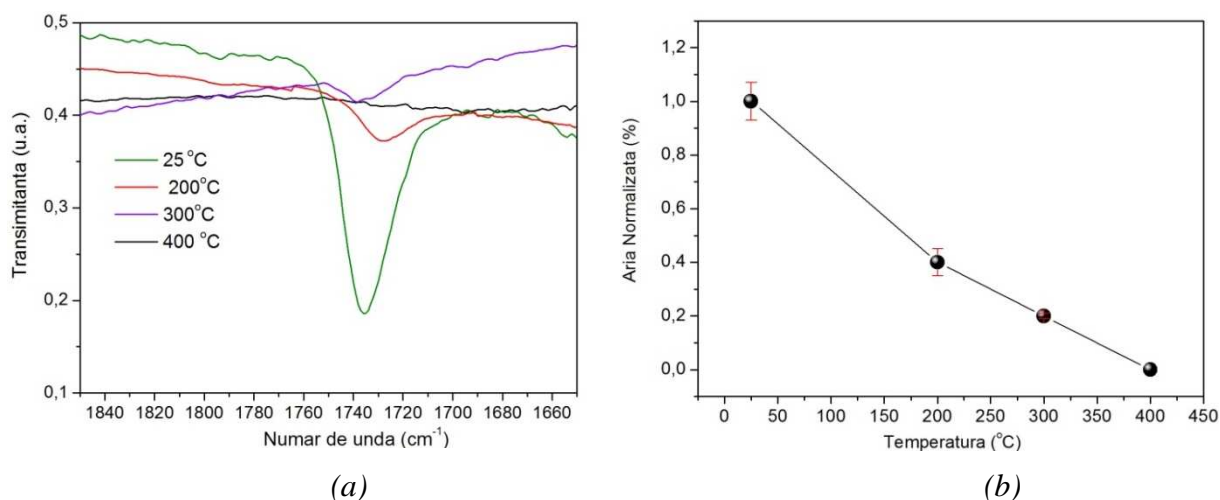


Figura 4.33 (a) Bandă de vibrație a grupării $C=O$ la diferite temperaturi în timpul tratamentului termic de piroliză; (b) Aria integral normalizată pentru maximul de transmisie $C=O$ în funcție de temperatură

Din dependența ariei normalizate a maximului de transmisie de temperatură se observă o scădere semnificativă până la temperatura de 200 °C, iar pentru temperatura de 400 °C acesta este zero. La temperatura de 400 °C descompunerea este completă prin arderea în totalitate a componentelor organice.

Difractograma $\theta-2\theta$, (Fig. 4.34a) după tratamentul final pentru filmul de YBCO/STO prezintă peak-uri de tip (00l) YBCO ceea ce indică o creștere epitaxială a filmului cu un grad înalt de epitaxie cu axa ,c' perpendiculară pe substrat (Fig. 4.34b). S-au identificat și peak-uri de tip (h00), ceea ce reprezintă o creștere a filmului de YBCO cu axa ,a' perpendiculară pe substrat.

Reprezentarea schematică a modului de creștere a filmelor epitaxiale de YBCO după planele (00l) și (h00) corespunzătoare axei ,c', respectiv axei ,a' perpendiculare pe substrat este prezentată în figura 4.34(b).

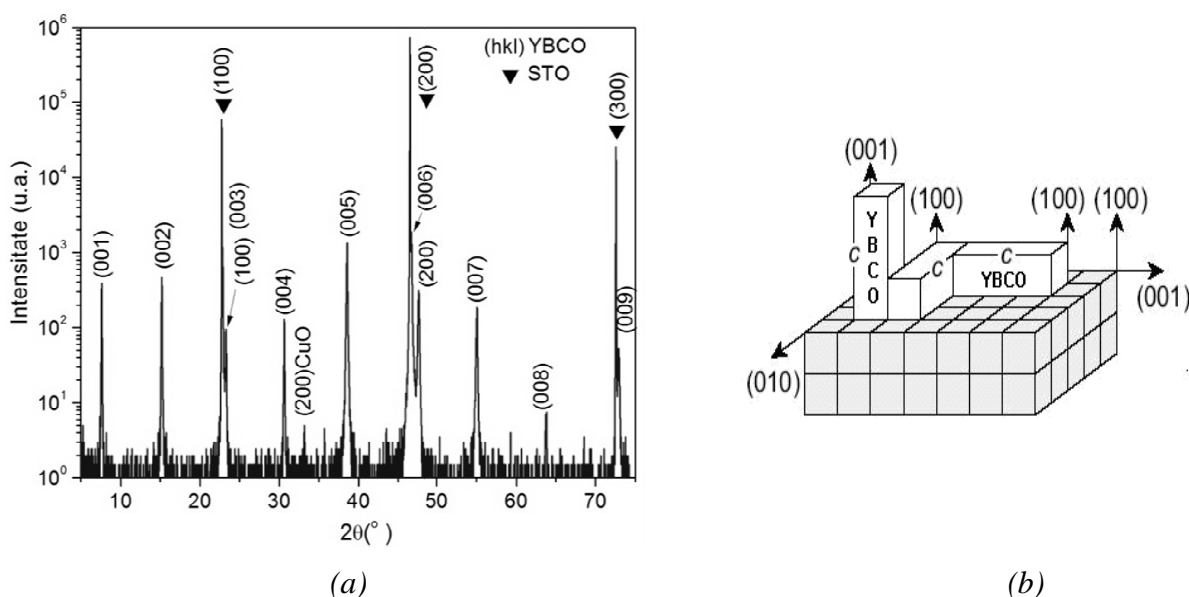


Figura 4.34 (a) Difractograma de raze X ale filmului de YBCO crescut epitaxial; (b) Reprezentarea schematică a modului de creștere a filmului epitaxial de YBCO

Pe lângă maximele de difracție atribuite compusului YBCO se observă și peak-urile corespunzătoare CuO crescut orientat. Această orientare preferențială a CuO este demonstrată prin apariția doar a reflexiei planului cristalin (200), corespunzătoare acestei faze. Oricum, prezența nanoinsulelor de CuO are un efect pozitiv asupra proprietăților de transport supraconductor a filmului de YBCO, ele reprezentând centri artificiali de „pinning” (ancorare a fluxonilor).

Într-o primă aproximație, raportul intensităților peak-urilor de difracție este proporțional cu fracția volumică a diverselor faze. Se poate estima concentrația volumică a cristalitelor cu axa ,a' perpendiculară pe substrat ca fiind $c = I(200) / I(006) \cdot 100 = 5.1\%$ din volumul celor cu axa ,c' perpendiculară pe substrat, iar fracția volumică a cristalitelor de CuO este de 0.1% din volumul cristalitelor orientate cu axa ,c' perpendiculară pe substrat. Relația de epitaxie care predomină dintre filmul epitaxial de YBCO și substrat este (001) YBCO // (001) STO.

Parametrul reticular ,c' a fost determinat din poziția peak-ului corespunzător planului (007) (Fig.4.35b), obținându-se valoarea $c = 11.676 \text{ \AA}$. Din valorile parametrilor de rețea calculate pe baza difractogramelor din figurile 4.35(a) s-a obținut pentru parametrul cristalin ,a' valoarea de 3.809 \AA . Din dependența parametrului reticular ,c' de deficitul de oxigen (Fig. 4.36) s-a determinat pentru filmele studiate un deficit de oxigen, $x = 0.2$, ceea ce corespunde formulei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ specifică fazei ortorombice supraconductoare.

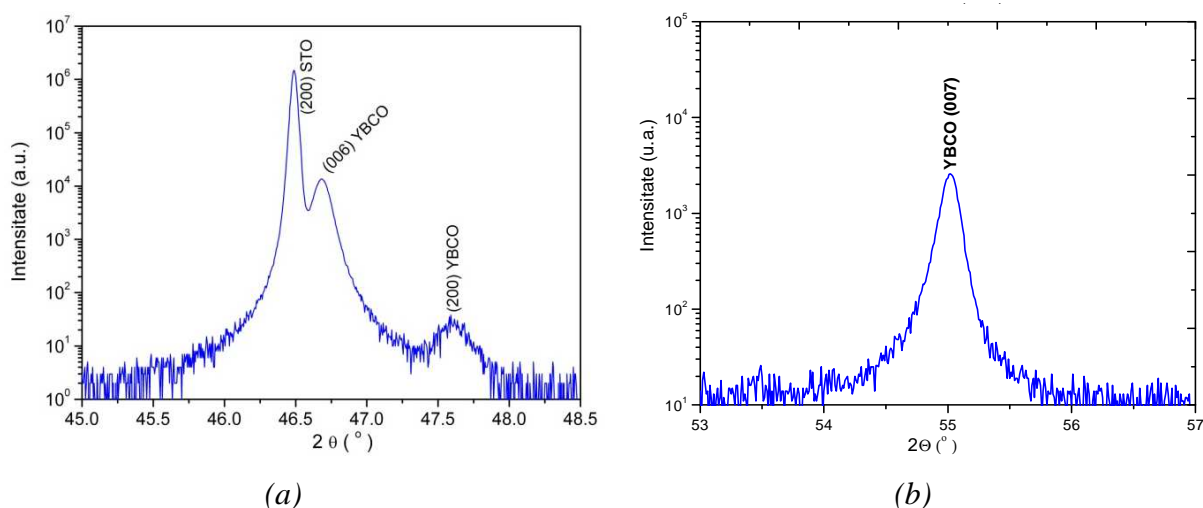


Figura 4.35 (a) Difractograma de raze X a filmului de YBCO 2θ cuprinsă între $45-48.5^\circ$); (b) difractograma de raze X a peak-ului (007) YBCO

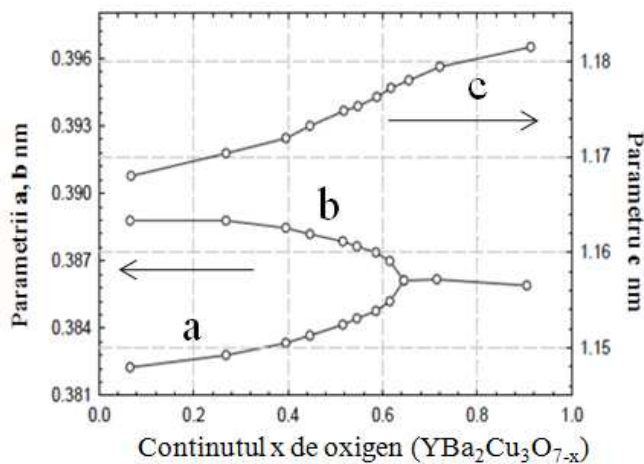


Figura 4.36 Parametrii reticulari în funcție de conținutul de oxigen

Gradul de epitaxie este dat de eroarea standard a curbei de distribuție a cristalitelor în funcție de unghiul ω dintre normala la suprafața substratului și normala la planul cristalin (005). Așa cum reiese din figura 4.37 lățimea la semiînălțime (FWHM-Full-Width-Half-Maximum) a curbei obținute prin scanare de tip ω în jurul maximului (005) este de $0,15^\circ$, substratul monocristalin de STO având valoarea de $\text{FWHM}=0,02^\circ$. Acest fapt indică un grad înalt de epitaxie a filmului de YBCO.

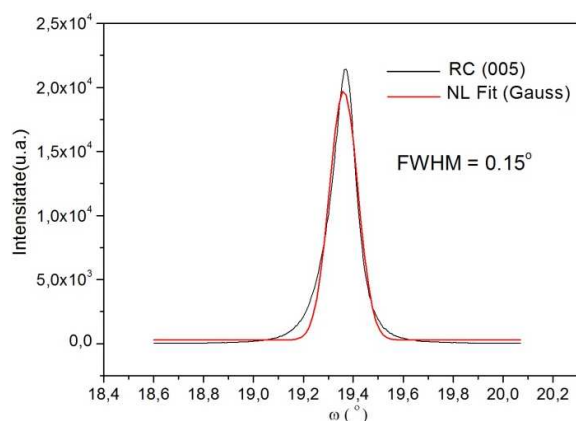


Figura 4.37 Lățimea la semiînălțime a peak-ului (005)YBCO

Difracția de raze X în incidență razantă, GIXRD, este o tehnică care se folosește în studiul filmelor subțiri, atunci când se urmărește caracterizarea structurală a suprafeței filmului. Totodată, ea este folosită și pentru a extrage informații structurale din interiorul filmului la diferite adâncimi față de suprafața lui. În figura 4.38 este prezentată difractograma obținută în incidență razantă pe un film de YBCO. Astfel, se observă că la suprafața filmului (adâncimea de penetrație a razelor X a fost aleasă în jurul valorii de 20-30 nm) există cristalite de YBCO în forma policristalină, precum și cristalite de CuO.

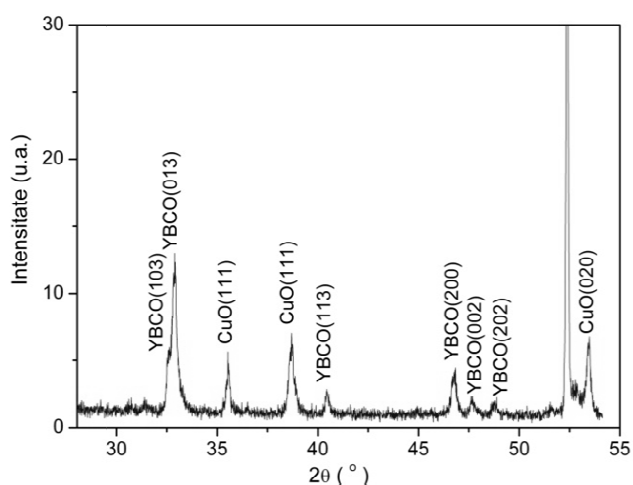


Figura 4.38 Difractograma în incidență razantă a filmului de YBCO

4.2.4.3 Caracterizarea morfologică a filmelor epitaxiale de YBCO

Morfologia suprafeței filmelor de YBCO depuse pe substraturi monocristaline de titanat de stronțiu (STO) a fost analizată cu microscopul de forță atomică (AFM), iar imaginile sunt prezentate în figura 4.39(a-b). Din imaginile astfel obținute se observă că suprafața prezintă o porozitate scăzută, iar gradul de coalescență este ridicat. Prezența porilor se datorează modului de creștere cu axa „a” perpendiculară pe substrat a filmelor de YBCO. Reprezentarea schematică a mecanismului de formare a porilor este prezentată în figura 4.40. În urma analizei imaginilor AFM s-a calculat o valoare a rugozității medii pătratice de 40 nm, precum și o valoare de 250-300 nm pentru distanța peak-to-valley (distanța dintre cel mai înalt și respectiv cel mai jos punct din cadrul unei linii analizate), reprezentată în figura 4.39(c) indicând o cristalizare avansată prin creșterea cristalitelor pe suprafața filmelor.

Formațiunile de formă aciculară observate pe suprafața filmului reprezintă cristalite de YBCO de tip “outgrowth” caracterizate de orientare diferită față de restul filmului și anume cu axa „a” perpendiculară pe substrat, fapt confirmat de măsurătorile de difracție de raze X.

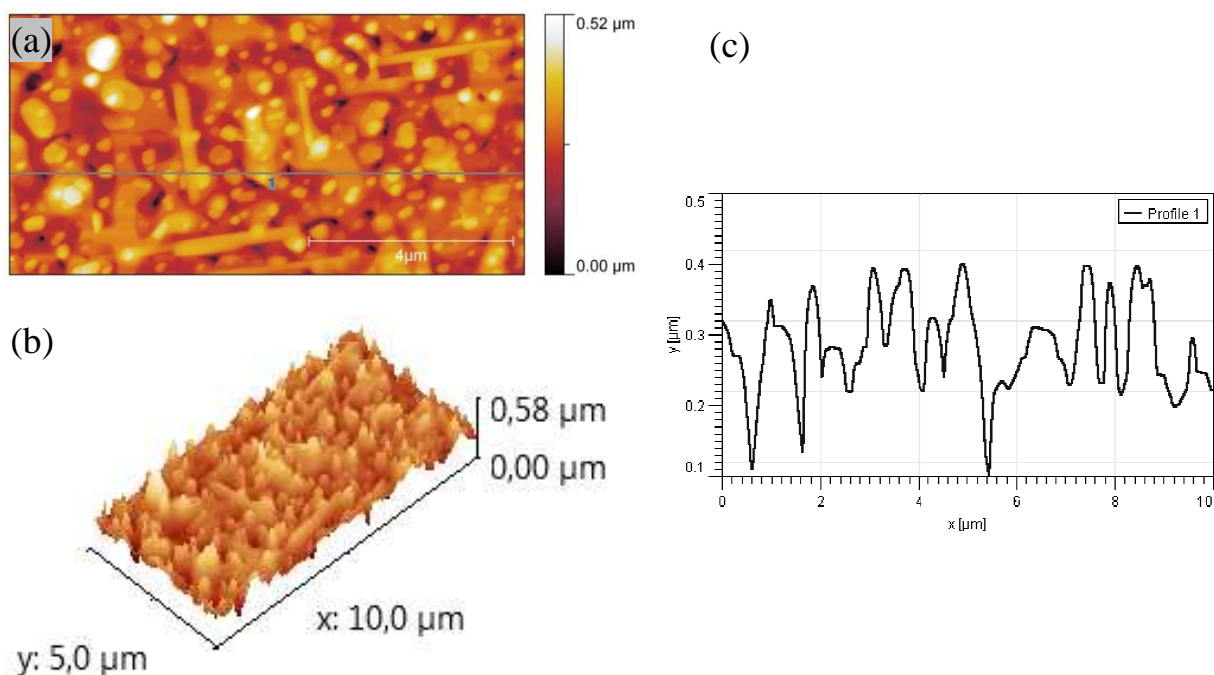


Figura 4.39 Imaginile AFM pentru filmul epitaxial de YBCO în plan (a); (b) 3D; (c) Distanța peak-to-valley la filmul epitaxial de YBCO, Profilul 1

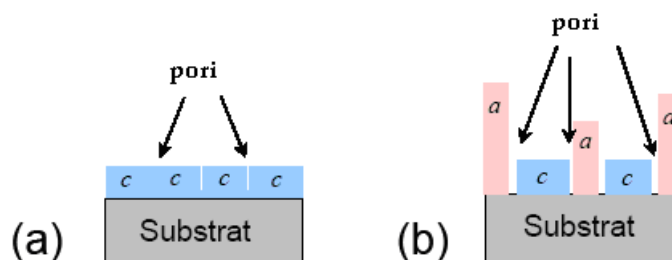


Figura 4.40 Schema de formare a porilor in (a) filmul epitaxial crescut cu axa c perpendiculară la substrat; (b) filmul crescut cu axa "a" perpendiculară la substrat

Pentru a obține informații cât mai detaliate despre morfologia suprafeței, filmele de YBCO au fost analizate cu microscopul electronic de baleiaj (SEM), iar imaginile sunt prezentate în figura 4.41(a)-(b). Se observă o suprafață lipsită de fisuri, dar cu unele goluri. În ciuda prezenței golurilor, cristalitele cu axa c perpendiculară pe substrat sunt bine conectate, așa cum se observă din figura mult mărită (Fig. 4.41b).

Insulele 3D de formă sferică de pe suprafața filmului pot fi cristalite de CuO. Așa cum reiese din analizele SEM și de difracție de raze X în incidență razantă, GIXRD din figura 4.38, nanoinsulele de CuO sunt prezente și în interiorul filmului nu numai la suprafață. Este de remarcat ca prezența nanoparticulelor de CuO are un efect pozitiv asupra proprietăților supraconductoare de transport deoarece ele reprezintă centri de ancorare a fluxonilor.

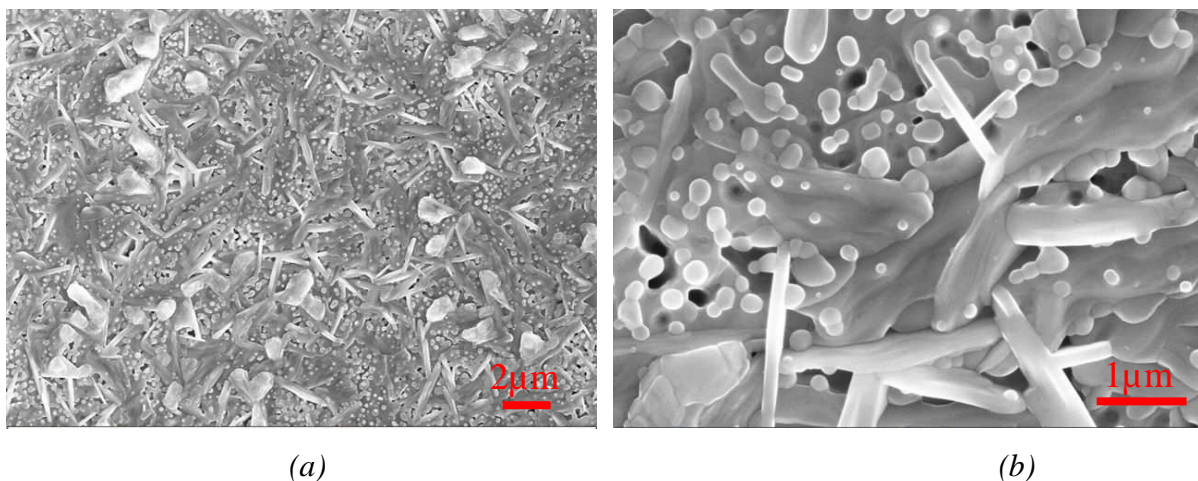


Figura 4.41 Imagini SEM pentru filmele de YBCO:(a) 10.00KX;(b)50.00KX

Grosimea filmelor supraconductoare de YBCO a fost determinată cu ajutorul microscopului electronic de transmisie (TEM) prin analizarea unei secțiuni transversale (Fig. 4.42a). Din secțiunea transversală se poate observa că filmul are o compactitate bună și o porozitate foarte mică. S-a determinat o grosime a filmelor de aproximativ 570 nm. Din

secțiunea transversală prin difracție electronică-SAD (Specific Area of Diffraction) (Fig. 4.42b) se pot observa benzi de defecte longitudinale care apar datorită tensiunii care este indusă de diferența reticulară dintre substrat și filmul epitaxial de YBCO.

S-au efectuat măsurători cristalografice specifice de determinare a difractogramelor de electroni a spațierii între planele cristalografice (Insertie Fig. 4.42). Deoarece nu s-au înregistrat inele de difracție pe difractograma filmelor de YBCO indică o creștere epitaxială.

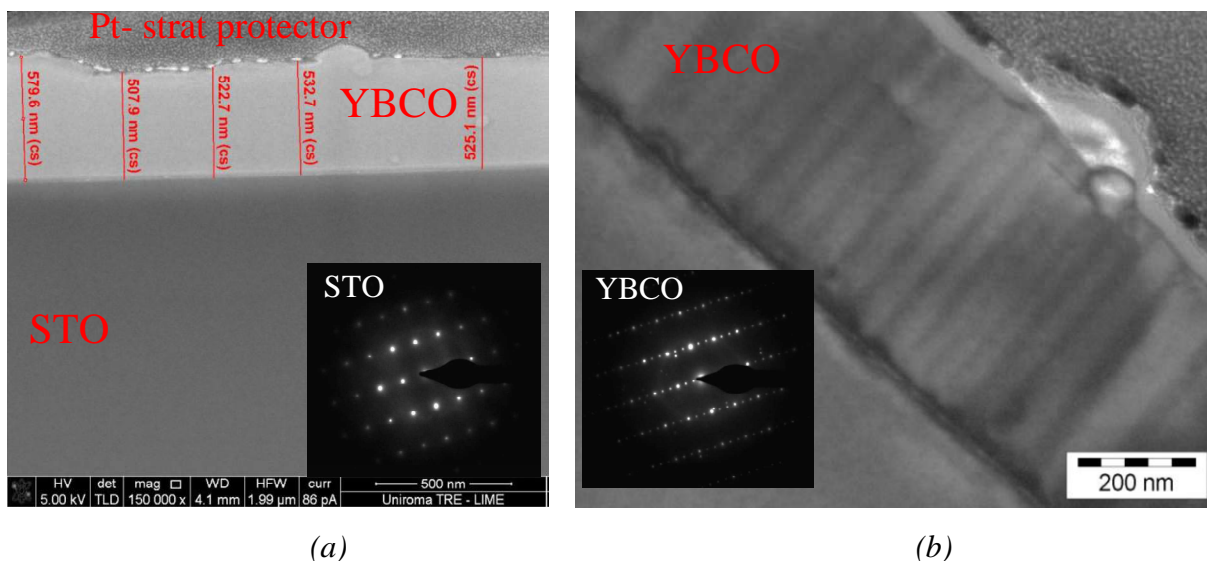
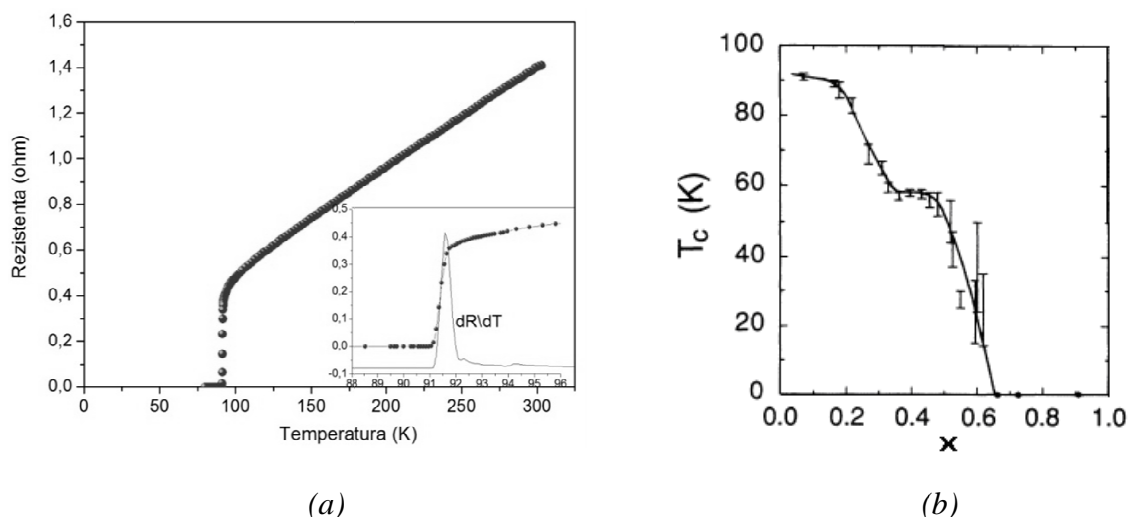


Figura 4.42 (a) Imaginea TEM -DualBeam în secțiune transversală; (b) Imaginea TEM prin difracție de electroni SAD; Inserție (a) și (b): difractograma de electroni

4.2.4.4 Caracterizarea electrică și magnetică a filmelor epitaxiale de YBCO

Pentru determinarea proprietăților supraconductoare s-au efectuat măsurători de rezistență $R(T)$ și densități de curent critic $J_c(B)$. Dependența de temperatură a rezistenței electrice $R(T)$ a fost determinată prin metoda celor patru contacte în intervalul de temperatură 77K - 300K și este prezentată în figura 4.43. Temperatura critică de tranziție la starea supraconductoare a filmului epitaxial de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ este de 91.2 K, când rezistența devine zero $T_c(R=0)$. Filmele prezintă o comportare liniară a rezistenței în stare normală cu raportul $R(300)/R(100)$ de aproximativ 2,33, ceea ce sugerează faptul că filmul supraconductor posedă un grad înalt de orientare cu axa c perpendiculară pe substrat. Lărgimea tranziției în faza supraconductoare este $\Delta T=1,5K$ determinată din dT/dR (insertie figura 4.43(a)).

Pentru un deficit de oxigen de $x = 0.2$ determinat din difracția de raze X, datele din literatură (Fig. 4.43b) prevăd o temperatură critică de 92 K, în bună concordanță cu valoarea determinată experimental.



(a) Dependența de temperatură a rezistenței electrice, Inserție dR/dT în intervalul de temperatură 86 -96 K; (b) Dependența conținutului de oxigen în funcție de temperatura critică (T_c) [21]

De asemenea, valoarea determinată experimental a parametrului de rețea $a=3.809\text{Å}$ este în bună concordanță cu valoarea de 3.822Å prevăzută pentru un deficit de oxigen de $x = 0.2$.

Din dependența densității de curent critic în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru filmele epitaxiale de YBCO (Fig. 4.44) se obține o valoare a curentului critic la 77K și în câmp magnetic zero $J_c(T=77K, B=0)$ de $1.5 \cdot 10^6\text{ A/cm}^2$.

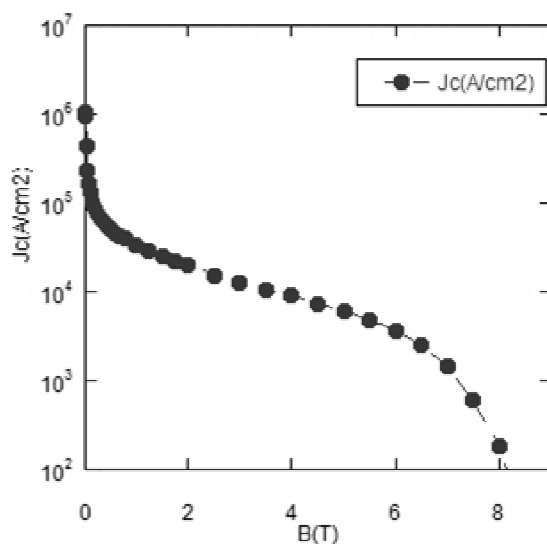


Figura 4.44 Densitatea de curent critic în funcție de câmpul magnetic aplicat filmelor de YBCO

4.2.4.5 Filme epitaxiale de YBCO cu nanocetri artificiali de pinning

Scopul creșterii nanocentrilor artificiali de pinning este de a mări performanțele cablurilor supraconductoare de temperatură înaltă prin creșterea densității de curent critic a filmului de YBCO.

Compușii cei mai frecvent utilizați pentru a induce centri artificiali de pinning sub forma unor incluziuni columnare și pentru a crește astfel densitatea de curent critic sunt BaZrO_3 și Y_2O_3 datorită slabei interacțiuni cu supraconductorul oxidic de temperatură înaltă YBCO. Pentru a studia efectul centrilor de pinning asupra proprietăților supraconductoare au fost depuse filme cu nanocetri de oxid de ytriu (Y_2O_3). Formarea acestor defecte în filmul supraconductor de YBCO ajută la creșterea curentului critic care poate fi transportat de filmul de YBCO fără centri artificiali de pinning. Y_2O_3 are o structura hexagonală cu o rețea pseudocubică și poate fi crescut epitaxial în filmul de YBCO determinând astfel creșterea densității de curent critic.

Ca și soluție de depunere s-a folosit soluția precursorare preparată în subcapitolul 4.2.2, dar pentru a crea în mod natural aceste defecte s-a folosit un exces de acetat de ytriu (10% mol Y_2O_3).

Caracterizare structurală

Difractograma θ - 2θ a filmelor cu un exces Y_2O_3 după tratamentul termic sunt prezentate în figura 4.45. Pe lângă peak-urile atribuite compusului YBCO se observă și peak-urile corespunzătoare Y_2O_3 de tip (00l) indicând o creștere epitaxială.

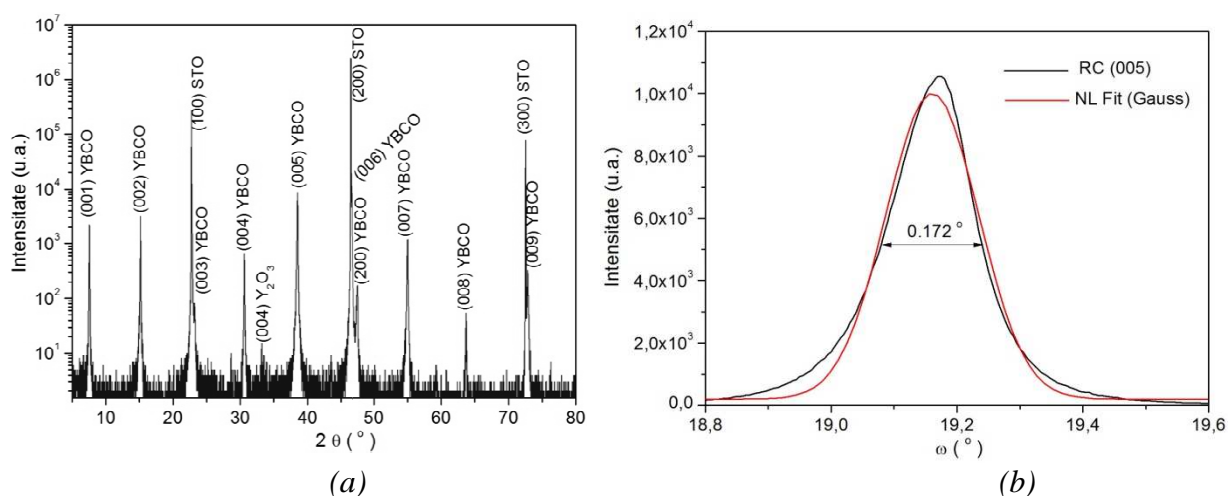


Figura 4.45 (a) Difractograma de raze X a filmului de YBCO cu 10% exces de Y_2O_3 ; (b) Lățime la semiînălțime în jurul peak-ului YBCO(005)

Segregarea insulelor de Y_2O_3 este datorată faptului că inițial s-a folosit un exces de Y_2O_3 introdus în soluția precursoră sub formă de acetat de ytriu (10% molare) ceea ce corespunde unui raport stoichiometric 1.10:2:3. Scanarea în ω în jurul peak-ului YBCO (005) (Fig. 4.45b) determină o lărgime la semiînălțime (FWHM) de 0.172° , ceea ce indică un grad ridicat de epitaxie.

Caracterizarea morfologică

Pentru caracterizarea morfologică a filmului de YBCO – 10% mol Y_2O_3 au fost efectuate măsurători de microscopie de forță atomică (AFM), investigațiile fiind făcute pe arii scanate de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Din imaginile de mai jos (Fig. 4.46a) se poate observa topografia suprafețelor acestor filme care diferă de filmele de YBCO nedopate. Din punct de vedere morfologic, imaginile AFM demonstrează că filmele depuse sunt continue și prezintă o porozitate scăzută. Pe suprafața filmelor se pot observa cristalite punctiforme de dimensiuni nanometrice. Rugozitatea filmelor este cuprinsă între 20-30 nm, pentru toate filmele depuse, iar distanța dintre cel mai mic peak și cel mai mare peak este de 100-150 nm (Fig. 4.46b).

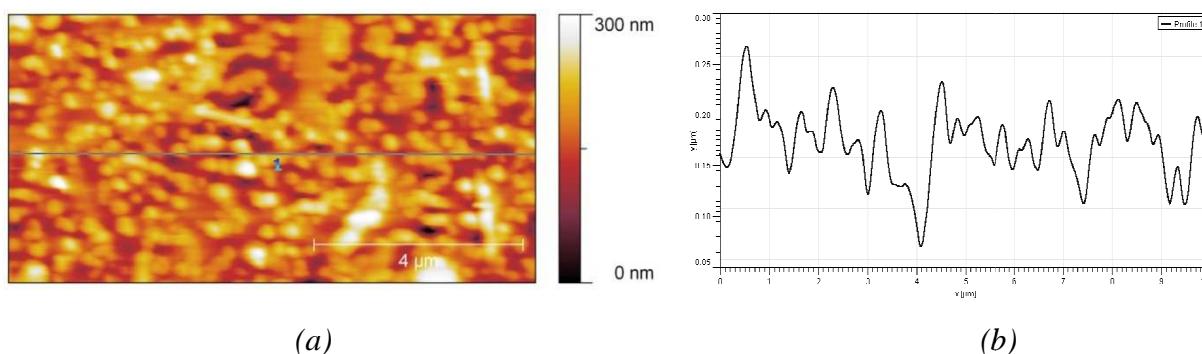
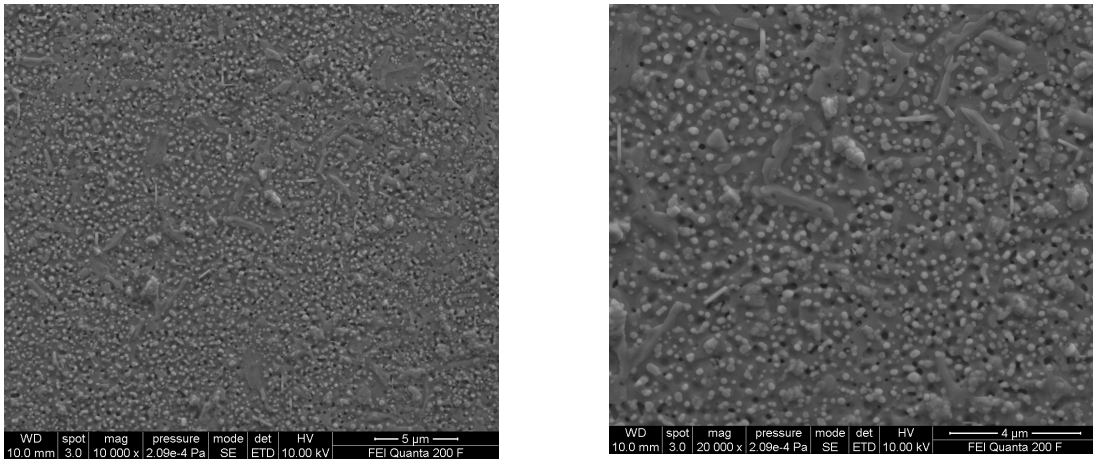


Figura 4.46 (a) Imagini AFM pentru filmele YBCO- 10%molare Y_2O_3 ; (b) profilul unei linii analizate

Au fost puse în evidență cristalite punctiforme și prin măsurătorile SEM prezentate în figura 4.47 care sunt uniform distribuite. Imaginile prezintă o suprafață cu o coalescență bună, lipsită de fisuri și o porozitate scăzută.



(a)

(b)

Figura 4.47 Imaginile SEM a filmelor de YBCO cu 10% Y_2O_3 (a) $\times 10.000$; (b) $\times 20.000$

Caracterizarea electrică- dependența de temperatură a rezistenței electrice $R(T)$ a fost determinată prin metoda celor patru contacte în intervalul 77K - 300K și este prezentată în figura 4.48. Temperatura critică de tranziție la faza supraconductoare unde rezistența este zero $T_c(R=0)$ a filmului de YBCO dopat cu 10% mol Y_2O_3 este de 91.7 K, iar pentru filmul nedopat de YBCO este de 91K.

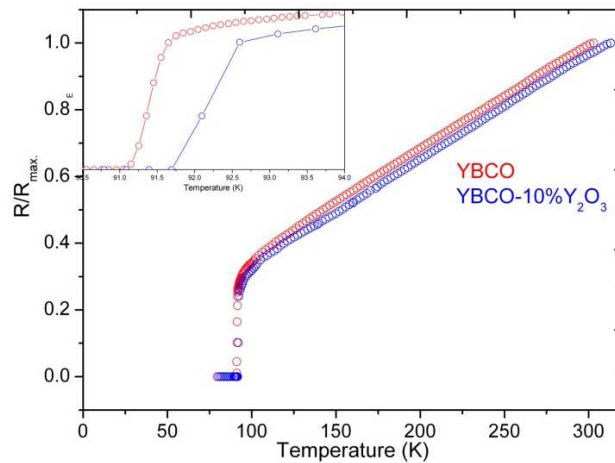


Figura 4.48 Dependența de temperatură a rezistenței electrice

4.3 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale YBCO-TEA

În cadrul acestui subcapitol se prezintă o nouă metodă de obținere a filmelor subțiri epitaxiale de YBCO prin metode chimice. Avantajul utilizării acestei metode constă în prepararea relativ simplă a soluției precursoare cu un conținut de fluor redus, cu 70% mai puțin față de metoda care folosește doar trifluoroacetați și pH-ul neutru, ceea ce o face scalabilă industrial și prietenoasă din punctul de vedere al mediului. Schema de obținerea și planul experimental pentru filmele epitaxiale de YBCO utilizând metoda YBCO-TEA este prezentată în figura 4.49.

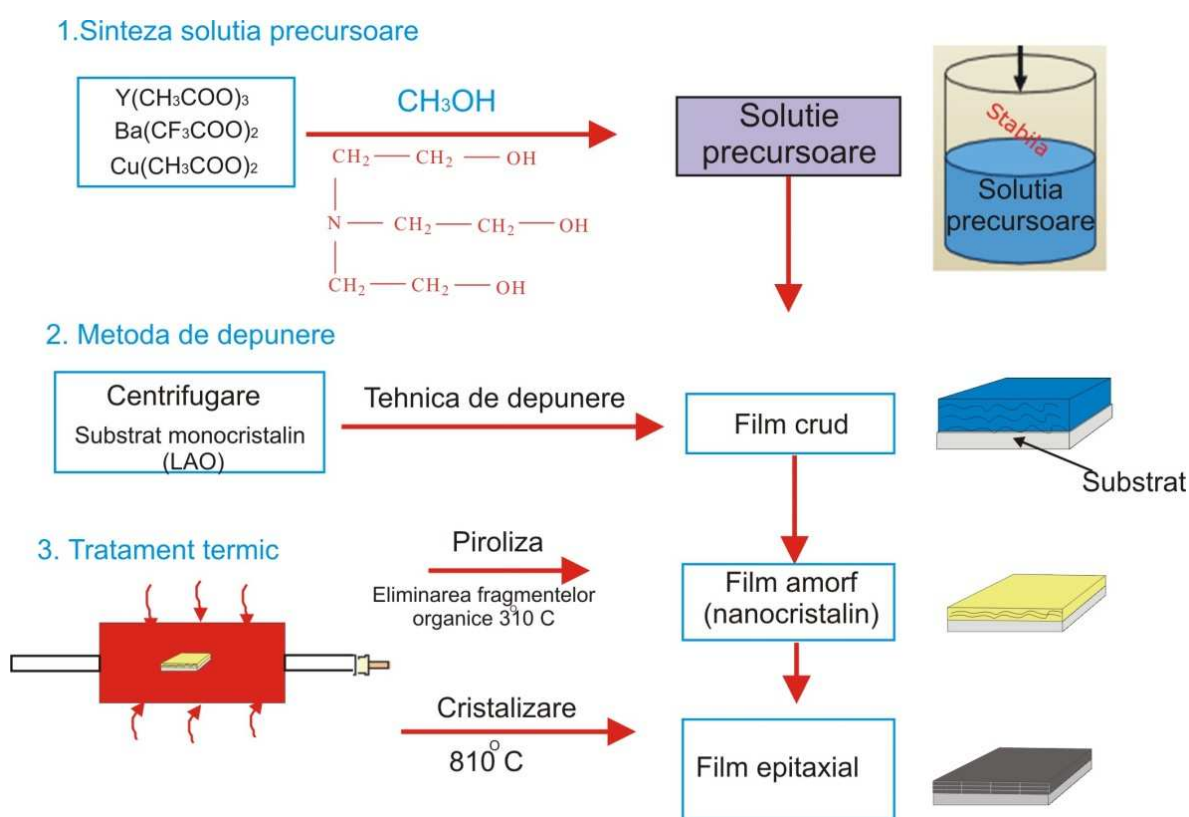


Figura 4.49 Planul experimental pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO prin metoda YBCO-TEA

S-au utilizat ca precursori acetatii de ytriu-Y(CH₃COO)₃ · 4H₂O și de cupru-Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, respectiv trifluoroacetatul de bariu-Ba(CF₃COO)₂ · H₂O în raportul corespunzător stoichiometriei ionilor metalici 1:2:3. Sărurile corespunzătoare ale metalelor au fost în prealabil menținute timp de 24h la o presiune de 10⁻² mm Hg și la temperatura de 70°C pentru eliminarea apei de cristalizare. Pulberile precursoare au fost dizolvate într-un amestec de metanol și trietanolamina N(CH₂CH₂OH)₃ (TEA). Adăugarea trietanolaminei are un rol

foarte important în creșterea solubilității ionilor metalici în metanol, în stabilizarea soluției precursorare, precum și în creșterea capacității de udare la depunerea pe substraturi monocristaline. Concentrația totală a ionilor metalici în soluția precursorare este de 1.5 mol l^{-1} .

În timpul tratamentului termic TEA se descompune total, pierderea de masă fiind de 99.1% ceea ce demonstrează că combustia are loc practic fără reziduu.

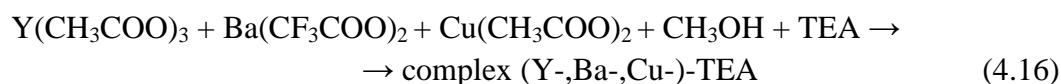
Capacitatea puternică de complexare a TEA asupra ionilor metalici permite o distribuție omogenă a acestora în soluția precursorare, ceea ce constituie un avantaj pentru obținerea filmelor subțiri epitaxiale prin metoda YBCO-TEA.

S-au preparat soluții precursorare cu diferite concentrații (1.5 - 2M) ale ionilor metalici în scopul creșterii grosimii filmelor supraconductoare post-tratament termic și la diferite procente volumice de TEA (12-30% vol.) în scopul scăderii conținutului de carbon și implicit a posibilității de contaminare a filmului. La un conținut maxim de 30% vol. TEA soluția precursorare are o stabilitate de două zile, iar prin scăderea conținutului de TEA (minim 12% vol. TEA) soluția precursorare este stabilă cel puțin 4-5 luni. Conținutul minim de TEA s-a stabilit experimental la 12% vol. procente volumice deoarece la 10% vol. TEA nu s-a reușit dizolvarea în totalitate a precursorilor.

Experimentele au fost realizate în cadrul stagiului efectuat la Institutul de Știința Materialelor ICMAB-Barcelona, Spania.

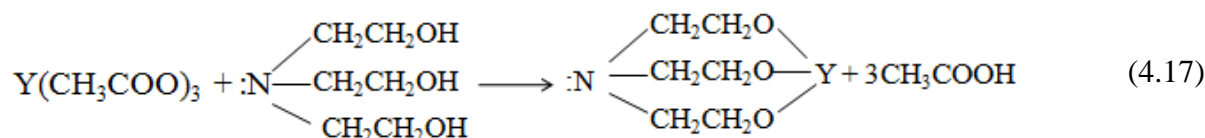
4.3.1 Chimia precursorilor

Pentru elucidarea mecanismului de descompunere a soluției precursorare s-au studiat reacțiile posibile între precursorii de Y-, Ba-, Cu- și TEA conform schemei 4.16.



4.3.1.1 Precursorul de ytriu (Y-TEA)

Reacția dintre acetatul de ytriu și TEA este prezentată schematic:



Ca și complex, grupările funcționale (-OH) aparținând la TEA se deprotonează mai ușor decât gruparea amină, astfel încât se formează o legătură ionică între ionul ytriu și cei 3 ioni de oxigen. Complexul astfel format, $Y^{3+}(TEA)^{3-}$, poate suferi o polimerizare cu formarea unui polimer de tip $[Y^{3+}(TEA)^{3-}]_n$, (Fig. 4.50) prin acceptarea de către ionul ytriu a celor doi electroni liberi de la azot, cu formarea unei legături coordinative [22].

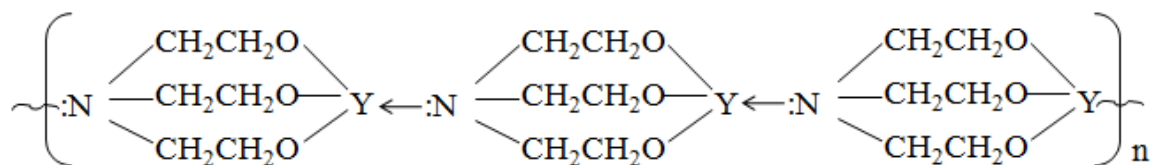


Figura 4.50 Structura complexului polinuclear $[Y(TEA-3H)]_n$

4.3.1.2 Precursorul de bariu (Ba-TEA)

În cazul precursorului bariu, reacția dintre trifluoroacetatul de bariu și TEA nu este posibilă deoarece constanta de stabilitate este prea mică ($\log\beta = 0.36$) [23]. Cunoașterea constantei de stabilitate ale combinațiilor complexe prezintă o deosebită importanță. Pe baza acestei constante pot fi prevăzute condițiile optime pentru formarea unei combinații complexe și a interacțiunii cation-ligand. Interpretarea datelor referitoare la stabilitatea combinației complexe se realizează, în general, prin corelarea lor cu o serie de caracteristici ale ionului metalic -bariu (sarcină, rază, potențial de ionizare, electronegativitate) cu ale ligantului-TEA (sarcină, moment magnetic, bazicitate).

Constanta de stabilitate se determină experimental și este, de obicei, constanta de stabilitate în care activitățile speciilor sunt înlocuite prin concentrațiile lor. Formarea unei combinații complexe poate fi reprezentată, în general, prin echilibrul prezentat în ecuația (4.18):

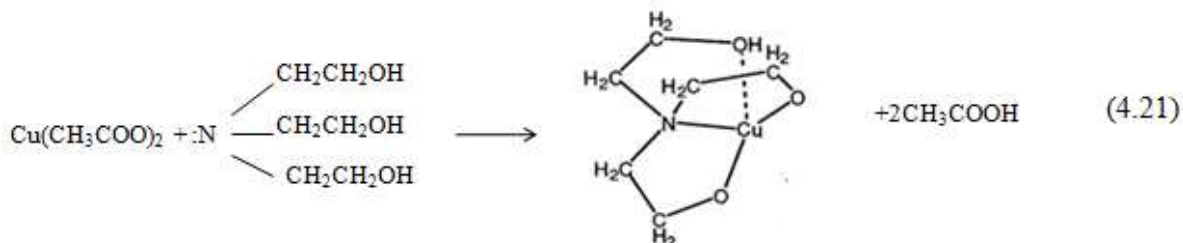


Pentru complexul nou format, constanta de stabilitate se calculează pe baza ecuației 4.19:

$$\beta = \frac{[ML]_n}{[M][L]^n} \quad (4.19)$$

4.3.1.3 Precursorul de cupru (Cu-TEA)

O posibilă reacție dintre acetatul de cupru și trietanolamina este prezentată schematic [24]:



La formarea legăturilor chimice în complexul nou format participă ionii de oxigen ai grupării OH- și cei doi electroni neparticipanți de la azot. Această reacție este posibilă considerând că TEA substituie în totalitate cele două grupări acetat. Dacă acest lucru nu se întâmplă, echilibrul poate fi deplasat către un produs de reacție de tip $\text{Cu}(\text{OOC-CH}_3)(\text{TEA}^{2-})$, unde TEA substituie numai o grupare acetat. Complexul care se formează în urma reacției dintre acetatul de cupru și TEA este prezentat în figura 4.51. În ambele reacții chimice produsul care se formează în timpul reacției este acidul acetic ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).

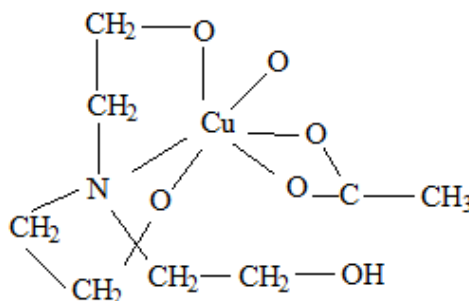


Figura 4.51 Structura complexului $\text{Cu}(\text{OOC-CH}_3)(\text{TEAH}_2)$

4.3.2 Caracterizarea soluției și a pulberii precursoare YBCO-TEA

Soluția precursoare a fost caracterizată din punct de vedere reologic: vâscozitate, unghi de contact și tensiune superficială, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 4.9. S-au preparat soluții stabile în timp, cu o concentrație cuprinsă între 1.5M și 2M. Din măsurătorile de vâscozitate se observă că odată cu creșterea procentului volumic de TEA și cu creșterea concentrației soluției precursoare, valorile vâscozității se modifică de la 3.7 mPa·s la 14 mPa·s.

Tabelul 4.9 Caracterizarea soluțiilor precursoare YBCO-TEA

TEA(%)	12%	15%	20%	
c [M]	1.5	1.5	1.5	2
Vâscozitate [mPa·s]				
1 zi	3.7	5.3	5.7	14
1 luna		5.2	5.8	
2 luni		5.4	5.8	
Unghi de contact pe substrat (001)-LaAlO ₃	22.5°	18°	20°	33°
Tensiune superficială [mN/m]	23.11	27.9	27.5	28.3
pH-ul	7.1	7.4	7.5	7.6

Unghiul de contact a fost măsurat folosind un substrat monocristalin de LaAlO₃(LAO). Valorile sunt cuprinse în intervalul 18-33°, în bună concordanță cu valorile din literatură pentru soluțiile cu un grad mare de udare.

Valoarea pH-ului reprezintă o caracteristică importantă a soluțiilor precursoare de depunere, fiind o măsură a caracterului lor acid sau bazic. Soluția precursoare are pH-ul în jur de 7, neutralitatea ei constituie un mare avantaj din punctul de vedere al mediului.

Spectrul de vibrație în infraroșu (FT-IR) al soluției precursoare cu diferite procente volumice de TEA este prezentat în figura 4.52(a). Astfel, din spectrul FT-IR al soluției precursoare s-au identificat vibrațiile corespunzătoare apei (O-H) la 3314 cm⁻¹ și metanolului (C-O) la 1018 cm⁻¹, așa cum era de așteptat, întrucât metanolul s-a utilizat ca și solvent pentru prepararea soluției precursoare.

În soluția precursoare s-au identificat și modurile de vibrație la numerele de undă 1557 și 1675 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor asimetrice și respectiv simetrice de întindere ale legăturii COO⁻ corespunzătoare grupării funcționale a carboxilaților. Grupul de peak-uri de la 1136, respectiv 1192 cm⁻¹ corespund vibrațiilor legaturii νC-N și a grupării CH₂CH₂O⁻. Aceste moduri de vibrație apar și la TEA, dar sunt deplasate spre dreapta la numerele de undă 1068, respectiv 1200 cm⁻¹. Deplasarea benzilor νC-N și a grupării CH₂CH₂O⁻ în soluția precursoare, comparativ cu cele identificate pentru TEA, demonstrează formarea unui complex nou.

Odată cu creșterea conținutului de TEA în spectrul IR al soluției precursoare se observă apariția benzii de vibrație de la 1068 cm⁻¹ corespunzătoare νC-N (Fig. 4.53). Această bandă se observă și în spectrul IR al TEA. Creșterea în intensitate a benzii, odată cu creșterea conținutului de TEA, demonstrează că o parte din volumul de TEA este liberă (în exces), existând în soluția precursoare fără să participe la coordonarea precursorilor.

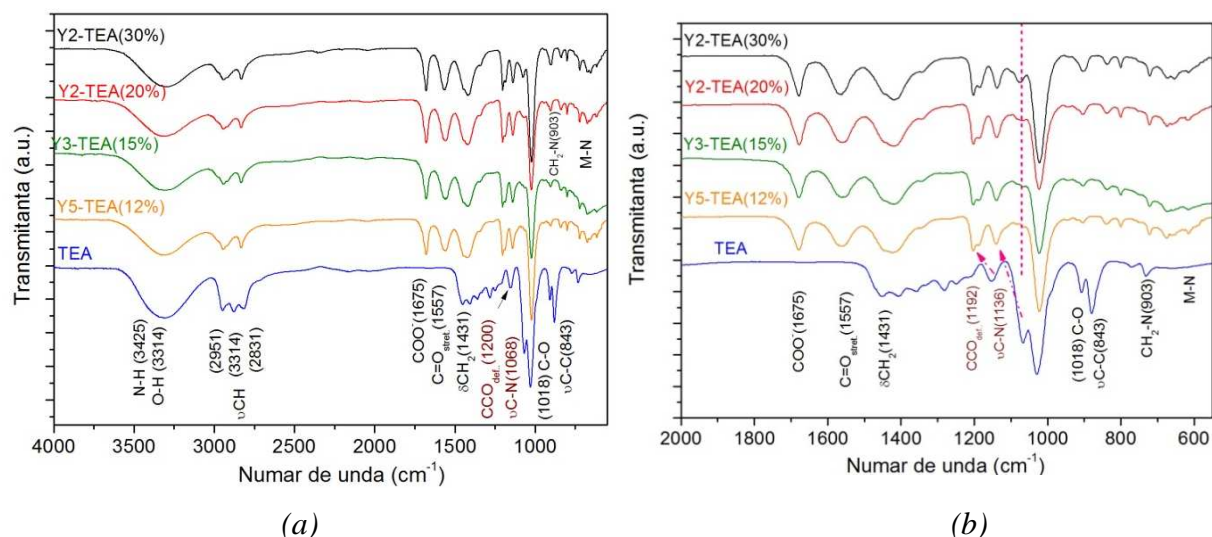


Figura 4.52 (a) Spectrul de vibrație în infraroșu (FT-IR) al soluției precursorare; (b) Spectrul soluției precursorare cuprins între $2000 - 550 \text{ cm}^{-1}$ cu diferite procente vol. de TEA; concentrația soluției în ioni metalici este de $1.5M$

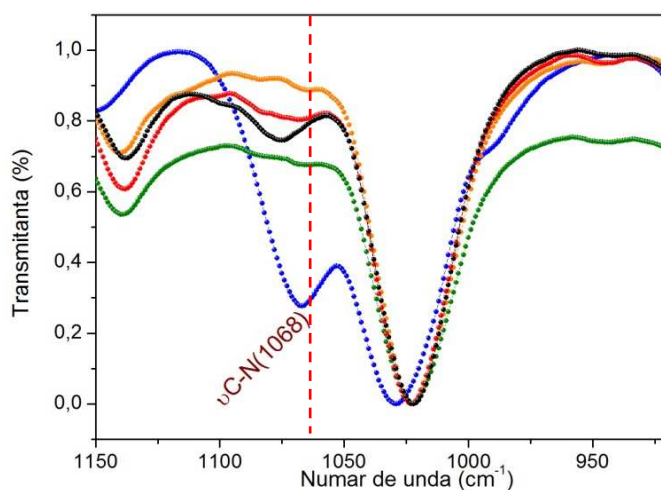


Figura 4.53 Normalizarea spectrelor FTIR între $1150-900 \text{ cm}^{-1}$; linia punctată reprezintă poziția teoretică a benzii C-N (culorile benzilor sunt în concordanță cu Fig. 4.52)

Pentru a urmări stabilitatea în timp și evoluția îmbatrânirii soluției de depunere, parametrii prezentați în tabelul 4.8 au fost urmăriți timp de 4 luni. În aceeași perioadă nu s-a observat nicio modificare semnificativă a spectrelor IR și nici a parametrilor prezentați în tabelul 4.8.

Din soluția precursorare s-au obținut monocristale prin evaporarea solventului la temperatura de $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, printr-o fază intermediară de gel. Gelul astfel obținut în urma evaporării solventului s-a reluat cu un exces de metanol, iar metanolul s-a eliminat prin evaporare lentă la temperatura camerei. După evaporarea completă a metanolului, gelul rezultat s-a dizolvat din nou în metanol. Aceasta din urmă etapă s-a reluat de mai multe ori

timp de 3 săptămâni până la apariția de cristale. Rolul principal în apariția de monocristale îl are gradul de suprasaturare a soluției, deoarece odată cu creșterea suprasaturării crește și viteza de cristalizare, precum și numărul germinilor de cristalizare, care la rândul lor determina dimensiunile finale ale cristalelor. Cu cât numărul de germeni este mai mare, cu atât dimensiunile cristalelor sunt mai mici și invers [25].

Structura moleculară a monocristalului $[\text{Cu}_2\text{TEA}(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{CF}_3\text{COO})^-_2$ a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristalul obținut (Fig. 4.54). Complexul obținut cristalizează în sistemul cristalografic triclinic, grupul spațial P-1(2). Parametrii celulei elementare sunt: $a = 8.455 \text{ \AA}$, $b = 10.599 \text{ \AA}$, $c = 11.221 \text{ \AA}$. Ionii de cupru sunt conectați prin două grupări de tip carboxilat. Modul de coordonare al grupării carboxilat este bidentat în punte. În tabelul 4.10 sunt prezentate datele cristalografice obținute pe monocristal.

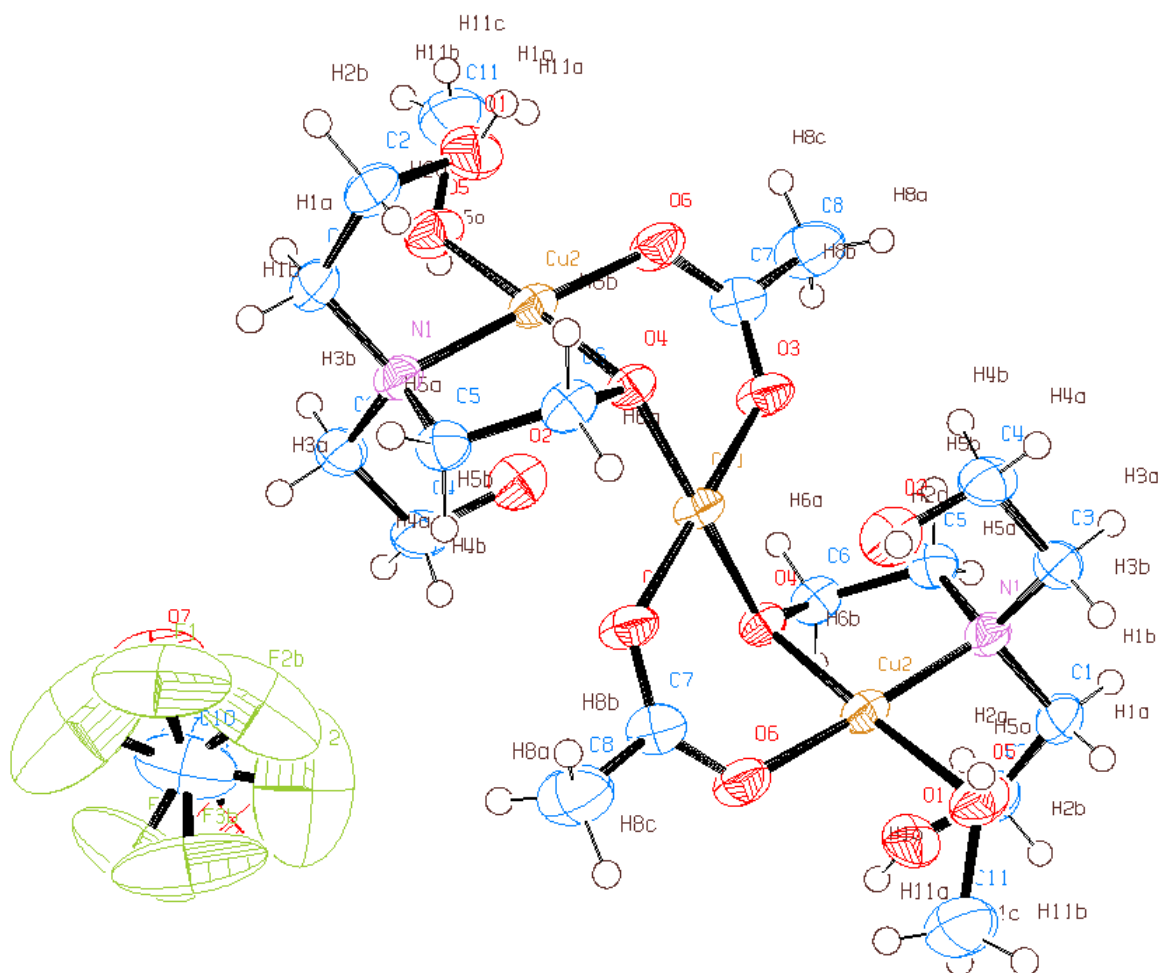


Figura 4.54 Structura moleculară a complexului $[\text{Cu}_2\text{TEA}(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{CF}_3\text{COO})^-_2$

Tabelul 4.10 Datele cristalografice pentru monocristalul de Cu

Formula structurală	$C_{22} H_{42} Cu_3 F_6 N_2 O_{16}$
Masa moleculară	895.23
T [K]	297(2)
Lungime de undă	0.71073 Å
Sistemul cristalografic	triclinic
Grupul spațial	P -1 (2)
Parametrii celulei elementare	a=8.455 Å b=10.595 Å c=11.22 Å
α	113.845°
β	99.804°
γ	98.144°
Volumul celulei	881.38 Å ³
Z	1
Densitatea teoretică	1.68653 mg/m ³
Nr. Reflexilor colectate/unitate	512 / 3094 [R(int) = 0.0344]
Mărime monocristalului	0.32 x 0.28 x 0.26 mm
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0384
R ₂ [13]	0.1490
GOF on F ²	1.104

Capacitatea de complexare puternică a trietanolaminei asupra ionilor de cupru [26] permite coordonarea acestora. Sarcina neutră a complexului este dată de anionii CF_3-COO^- în rețeaua cristalină datorită deprotonării totale a acestora.

Trebuie notat că în această structură ionii de ytriu și bariu nu s-au identificat. Este posibilă prezența lor în soluția din care au cristalizat. Pentru a determina prezența ionilor de Y- și Ba-, soluția a fost analizată prin spectroscopie RAMAN. S-au efectuat investigații spectroscopice folosind un microscop Raman confocal, model: DeltaNU. Soluția precursoră din care a cristalizat complexul (Fig. 4.54) a fost iradiată cu un laser (He-Ne) cu lungimea de undă 633 nm. Timpul de integrare pentru achiziția spectrelor este de 5s, iar numărul de achiziții 7. Datorită culorii albastre, soluția emite o fluorescență mare. Pentru a reduce acest fenomen soluția precursoră de YBCO-TEA a fost combinată cu o soluția coloidală de argint și hidroxilamină. Din spectrul RAMAN (Fig. 4.55) se poate observa banda cu intensitate mare de la 240 cm⁻¹ corespunzătoare soluției coloidale. În intervalul 400 -550 cm⁻¹ apare o bandă largă care corespunde legăturilor (Y-O) și (Ba-O). Pentru a observa poziția benzilor s-a efectuat o deconvoluție pe intervalul 300-550 cm⁻¹. În domeniul 600-1000 cm⁻¹ spectrul nu este rezolvat datorită fluorescenței mari a soluției.

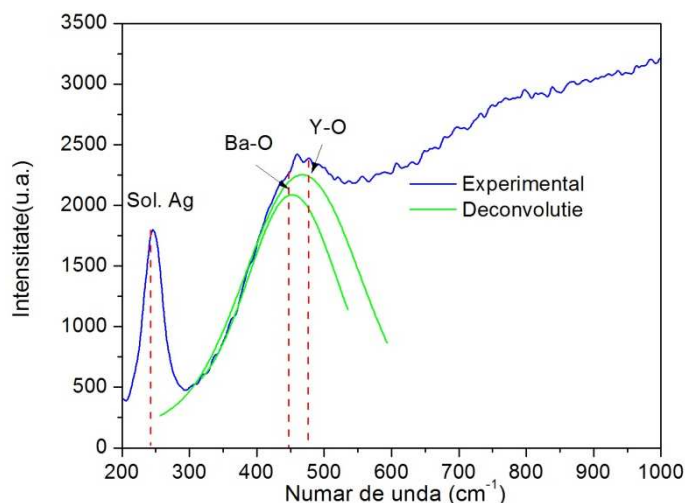


Figura 4.55 Spectrul RAMAN obținut pentru soluția precursoră după cristalizare

Caracterizarea pulberii precursoră

Principala dificultate în realizarea filmelor oxidice obținute prin metode chimice este de a determina parametrii de descompunere ai soluției precursoră. Datorită faptului că aspectul esențial al transformării precursorului în materialul cu proprietățile dorite este tratamentul termic, analizele termice (TG-DSC) ne oferă informații utile despre procesele endoterme de evaporare a solventului și procesele exoterme de descompunere, respectiv temperaturile corespunzătoare acestor procese.

Descompunerea pulberii precursoră s-a efectuat prin analiză termogravimetrică (TG) și analiză calorimetrică diferențială (DSC) în atmosferă de oxigen și azot. Pulberea precursoră s-a obținut prin uscarea sub vid la temperatura camerei a soluției precursoră cu o concentrație de 1.5M și un conținut de 20% TEA.

Analiza calorimetrică diferențială (DSC) ne oferă informații despre dependența de temperatură a capacității termice (fluxul termic) care detectează și monitorizează tranzițiile induse termic. Pentru evidențierea fragmentelor care se degajă la descompunere analiza TG a fost cuplată cu MS.

Analiza TG-DSC a pulberii precursoră de YBCO s-a realizat în oxigen uscat și este prezentată în figura 4.56(a). Analizele calorimetrice, corelate cu cele termogravimetrice, au evidențiat faptul că descompunerea termică se produce în următoarele trei etape:

- 20-130 °C: pierdere de masă de 10% asociată cu un proces de eliminare a apei de hidratare. Această pierdere de masă este corelată de un peak endoterm, cu un maxim la ~110

°C, iar din spectrul de masă (MS) (Fig. 4.56b) s-a înregistrat fragmentul corespunzător apei cu $m/z=18$;

➤ 130-250 °C: pierderea de masă este de 50%, fiind asociată cu două peak-uri exoterme (170, respectiv 240 °C) asociate descompunerii termice și arderii resturilor organice. În această etapă s-au identificat fragmentele corespunzătoare CO_2 ($m/z=52$), NH_3 ($m/z=17$), NO_2 ($m/z=46$) și acetonei ($m/z=58$). Prezența acetonei semnifică descompunerea unor grupări acetat existente în soluția precursoră. Existența acestor grupări de tip acetat a fost identificată și în structura monocristalului obținut din soluția precursoră. În această etapă are loc și descompunerea TEA cu un peak exoterm (240 °C) și o pierdere de 99.9% ceea ce reprezintă un avantaj pentru obținerea filmelor de YBCO.

➤ 250-450 °C: pierderea de masă este de 15%, are loc formarea de CuO și a unui compus din sistemul Ba-Y-F. În această etapă pierderea totală de masă se stabilizează la 70 %.

Din analizele TG-DSC realizate în atmosferă de azot (Fig. 4.57a), rezultă că pulberea precursoră se descompune într-un interval mai larg de temperatură, cu o pierdere lentă de masă față de descompunerea realizată în atmosferă de oxigen. Astfel, în atmosferă de N_2 pierderea de masă continuă și în intervalul de temperatură 400 - 800 °C. Prin creșterea vitezei de încălzire la 20 °C/min și realizarea unui palier de 140 min la temperatura de 600 °C (Fig. 4.57 b) se demonstrează că descompunerea este completă după 10 minute.

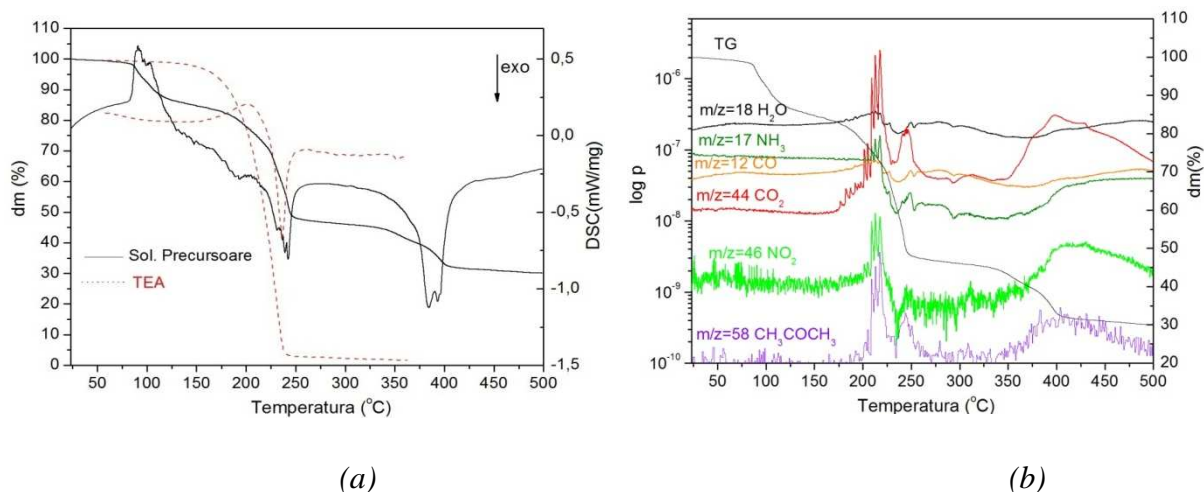


Figura 4.56 (a) Analiza TG-DSC a pulberii precursoră și a TEA în atmosferă de oxigen uscat; (b) MS-TG a pulberii precursoră, viteza de încălzire 5 °C/min

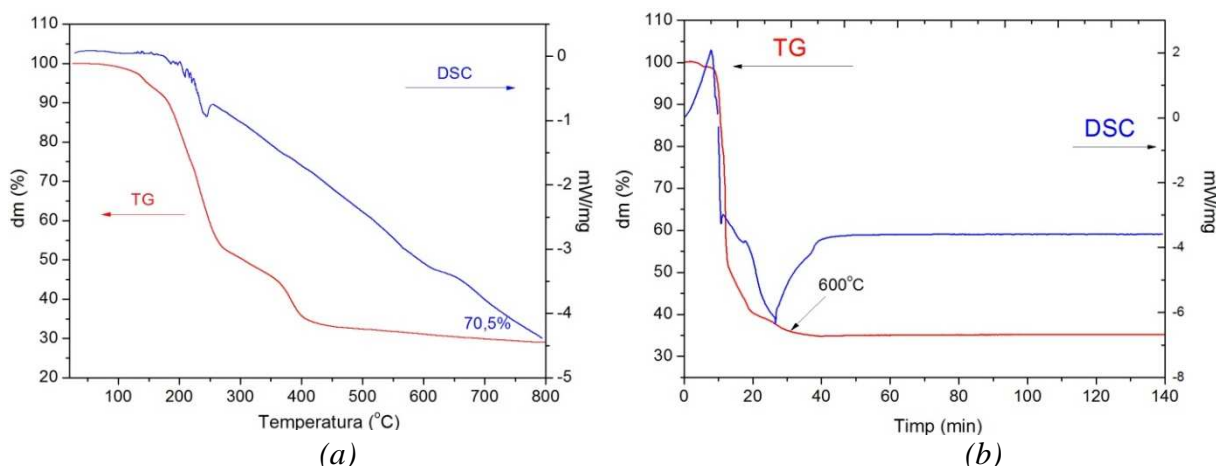


Figura 4.57 Analiza TG-DSC în atmosferă de N_2 uscat a pulberii precursoră, (a) viteza de încălzire $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) viteza de încălzire $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, palier la $600\text{ }^\circ\text{C}$

Din analizele FT-IR realizate pe pulberile răcite brusc de la $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 4.58) la cele două viteze de încălzire 5 , respectiv $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ se evidențiază scăderea intensității benzii de transmisie a modului de vibrație $\text{C}=\text{O}$ (1572 cm^{-1}) corespunzător grupării funcționale (COO) de tip acetat. Această scădere în intensitate a benzii $\text{C}=\text{O}$ a fost observată prin normalizarea celor două spectre IR. Prin scăderea intensității benzii se demonstrează consumarea, prin descompunere, a grupării carboxil din pulberea precursoră.

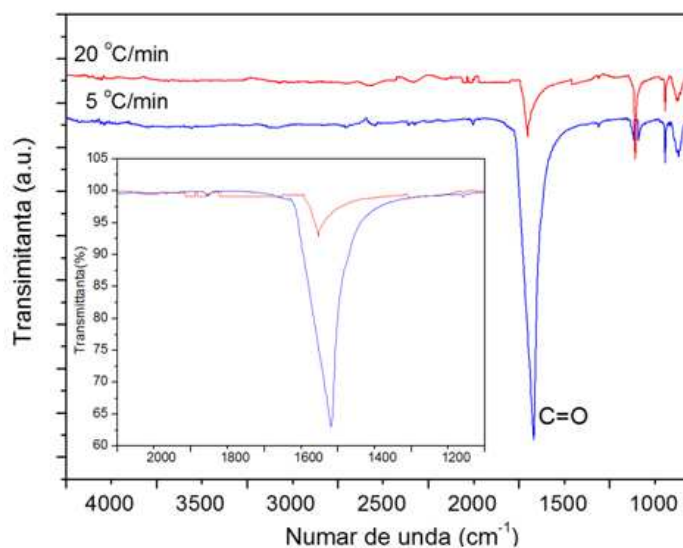


Figura 4.58 Spectrele FT-IR a pulberii precursoră răcită brusc de la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ viteza de încălzire 5 respectiv $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; Inserție: Normalizare benzii $\text{C}=\text{O}$

4.3.3 Obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO-TEA pe substraturi monocristaline de LAO

În vederea obținerii filmelor subțiri supracductoare, soluția precursoră de YBCO-TEA cu o concentrație de 1.5M și un conținut de 20% vol. TEA a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de LAO.

Condițiile de centrifugare utilizate pentru depunere sunt:

- 6000 rmp timp de 2 minute
- Acceleratie: $6000 \text{ rpm} \cdot \text{s}^{-1}$

Substraturile monocristaline de LAO au fost curățate în baia de ultrasunete cu acetonă timp de 5 minute și apoi în metanol (5 min). Această spălare are rolul de a elimina posibilele impurități sau contaminări de pe suprafață.

După această etapă substraturile de LAO au fost tratate termic în oxigen la temperatura de 900°C timp de 5 ore (Fig. 4.59). Acest tratament termic în oxigen are rolul de a îmbunătăți suprafața în scopul rearanjării straturilor atomice și eliminarea unor posibile impurități sau contaminări cu carbon care nu s-au eliminat complet la spălarea substraturilor. Acest studiu a fost dezvoltat în cadrul laboratorului de la ICMA B de către M.Gibert [27]. După depunere, filmele crude au fost uscate la 100°C în aer timp de 10 min pentru eliminarea excesului de solvent.

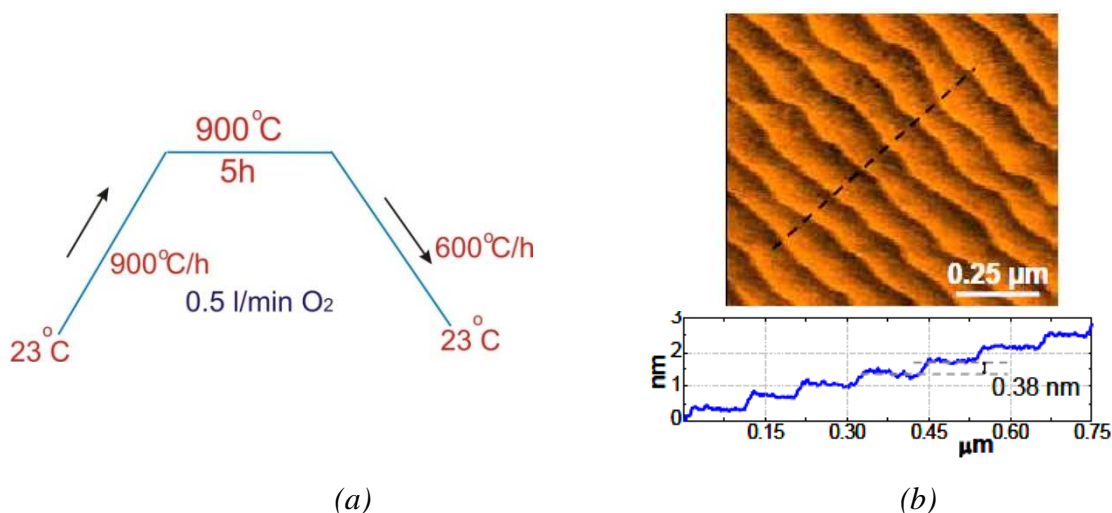
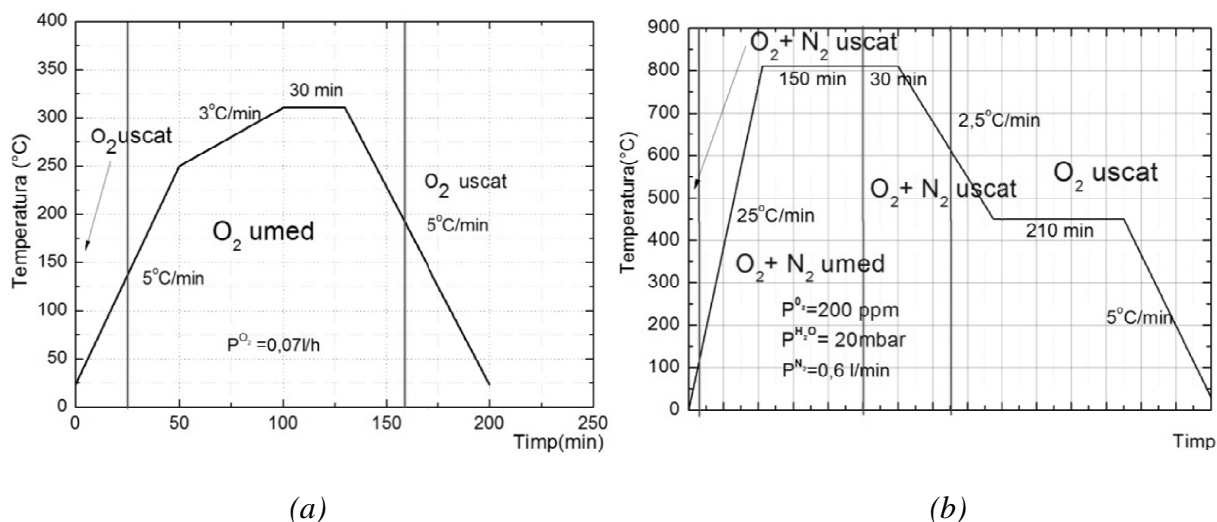


Figura 4.59 (a) Diagrama de tratament termic a substraturilor de LAO; (b) Imaginea AFM a suprafeței substraturilor de LAO după tratamentul termic și profilul teraselor [27]

Filmele astfel obținute au fost supuse unui tratament termic în două etape: în prima etapă de temperatură joasă (piroliză), filmele au fost încălzite până la 310°C în atmosferă de

oxigen umidificat conform diagramei de tratament termic prezentată în figura 4.60(a). În a doua etapă filmele au fost tratate termic până la 810 °C în atmosferă de N₂ și O₂ umidificat pentru cristalizare și creștere orientată (Fig. 4.60b). Aceste tratamente termice au fost elaborate de către Institutul de Știință Materialelor -ICMAB pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO-TFA [28].



(a) (b)
 Figura 4.60 Tratamentul termic de piroliză (a) și cristalizare (b) [28]

Caracterizarea structurală și morfologică a filmelor obținute după tratamentul termic de piroliză și cristalizare s-a realizat pentru evidențierea fazelor cristaline formate și evoluția morfologiei.

Caracterizarea filmelor de YBCO - după piroliză

Caracterizarea structurală a filmului de YBCO s-a efectuat după piroliză pentru a evidenția fazele formate și gradul de cristalizare. În figura 4.61(a) se prezintă spectrul de difracția de raze X 2D (GADDS) și difractograma θ - 2θ filmului de YBCO-TEA rezultate în urma pirolizei.

Detectorul 2D pentru difracția de raze X permite o observare rapidă a unui volum mare de spațiu reciproc într-un cadru unic de colectare. Acest lucru permite vizualizarea ambelor faze epitaxiale și policristaline. În cazul în care compusul studiat este epitaxial există un spot de difracție în imaginea colectată, iar dacă faza este policristalină rezultatul este un inel de difracție. În cazul filmului pirolizat spoturile luminoase aparțin substratului monocristalin (LAO), iar faza policristalină este observată prin inele de difracție. Aceste inele de difracție (reprezentate schematic în figura 4.61) au o intensitate luminoasă scăzută datorită caracterului

slab cristalin al filmelor. Fazele cristaline prezente sunt de tip oxid de cupru (CuO) și fluoruri mixte de tip $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$, unde x este 0.35 [18].

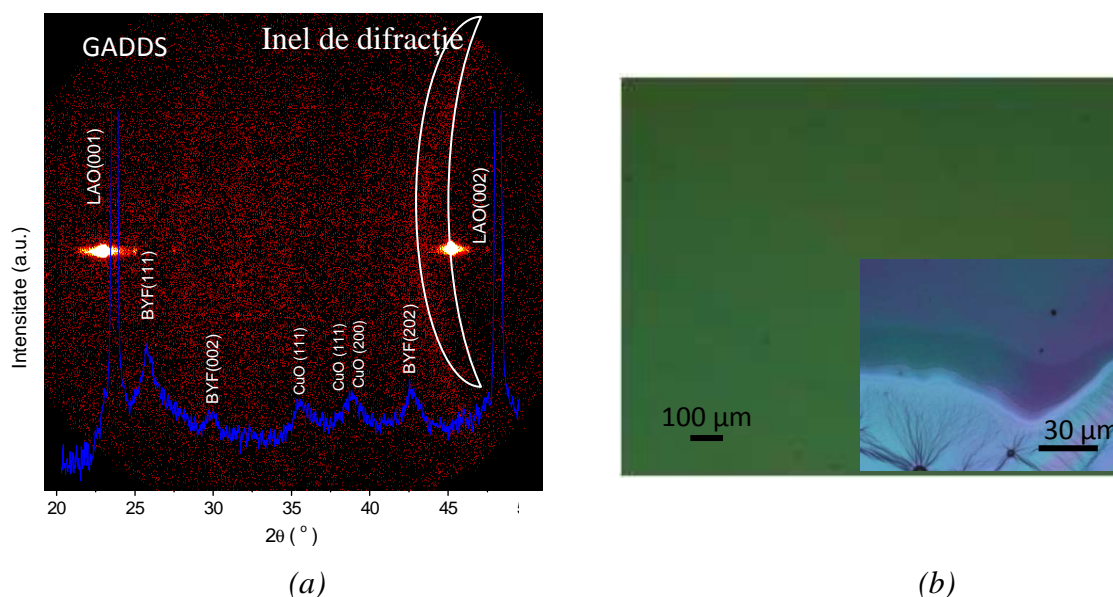


Figura 4.61 (a) Spectrul de difracție 2D (GADDS) de raze X a filmului de YBCO după piroliză, Inserție: difractograma θ - 2θ (b) Imagini optice a filmelor pirolizate

Caracterizarea morfologică a filmelor după piroliză s-a realizat cu ajutorul microscopiei optice, prezentate în figura 4.61(b) la diferite grade de mărire. Filmele precursore pirolizate sunt omogene, nu prezintă fisuri sau pori, dar prezintă defecte tipice de centrifugare de tip comete.

Pentru identificarea și urmărirea evoluției grupării carbonil C=O (corespunzătoare grupării funcționale a carboxilaților COO⁻) pe parcursul tratamentului de piroliză, filmele au fost răcite brusc de la diferite temperaturi. Din spectrul FT-IR, al filmelor uscate la 100 °C (Fig. 62) se observă modurile de vibrație corespunzătoare fragmentelor organice care au fost identificate la caracterizarea soluției precursorare.

Odată cu creșterea temperaturii la 200 °C, aceste moduri de vibrație dispar, cu excepția grupării carbonil (C=O) de la numărul de undă de 1572 cm^{-1} corespunzătoare grupării acetat (linia punctată din figura 62 reprezintă poziția teoretică a benzii C=O). Acest mod de vibrație s-a observat și la temperatura de 310 °C, ceea ce semnifică faptul că procesele de ardere nu sunt complete. Temperatura de 310 °C este temperatura maximă la care sunt încălzite filmele în procesul de piroliză.

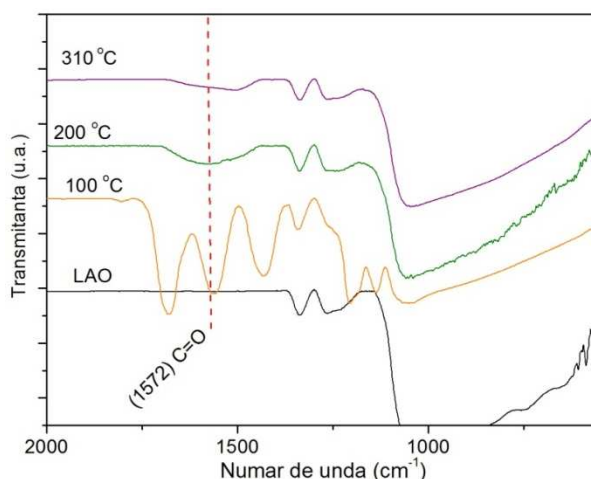


Figura 62 Spectrele FT-IR pentru filmele răcite brusc de la diferite temperaturi; Linia punctată reprezintă poziția teoretică a grupării C=O

Caracterizarea structurală și morfologică- după cristalizare

Pentru caracterizarea structurii și morfologiei, precum și pentru determinarea proprietăților supraconductoare ale filmelor subțiri de YBCO-TEA rezultate în urma tratamentului final de cristalizare s-au utilizat diferite metode de analiză. Caracterizarea structurală s-a efectuat prin difracție de raze X, pentru analiza de suprafață s-a utilizat SEM, iar pentru a determina proprietățile supraconductoare s-a folosit magnetometrul –DC (SQUID).

Pentru a studia influența îmbătrînirii soluției precursorare asupra filmelor epitaxiale de YBCO-TEA s-au preparat filme la diferite intervale de timp. S-a urmărit evoluția structurală a filmelor timp de două luni de la prepararea soluției precursorare. Este de remarcat faptul că pentru acest studiu de obținere a filmelor epitaxiale de YBCO-TEA s-a utilizat aceeași soluție precursorare pentru depunere.

Difractograma $\theta-2\theta$ a filmelor depuse pe substrat de LAO după tratamentul termic final prezintă doar peak-uri (001) indicând faptul că filmul are un grad mare de orientare, cu axa c perpendiculară pe substrat (Fig. 4.63a). Reflexiile corespunzătoare axei a perpendiculare pe substrat nu s-au observat.

Gradul de epitaxie, reflectat prin distribuția cristalitelor în afara planului, se determină prin intermediul măsurătorilor de tip ω -scan sau „Rocking Curves”. Scanarea în ω (Fig.4.63b) în jurul peak-ului YBCO (005) prezintă o lărgime la semiînălțime (FWHM) de 0.24° pentru filmele depuse după o zi de la prepararea soluției precursorare și 0.12° pentru filmele depuse după două luni, ceea ce indică un grad avansat de creștere orientată cu axa c perpendiculară pe substrat.

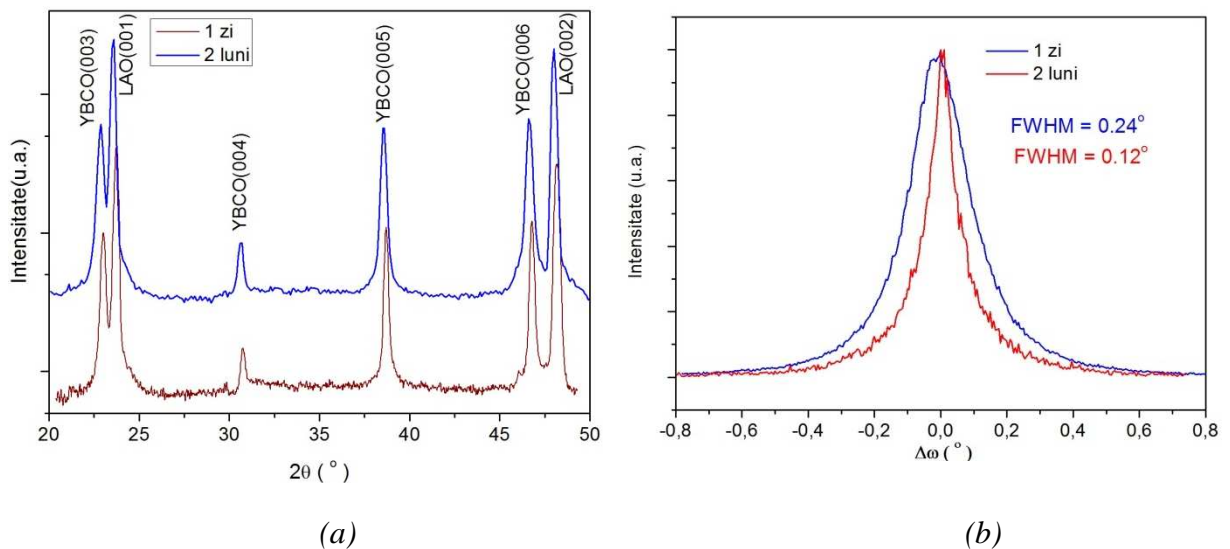


Figura 4.63 (a) Difractograma de raze X θ - 2θ a filmului de YBCO crescut epitaxial depus pe substraturi de LAO; (b) Masuratoarea de tip ω -scan in jurul peak-ului (005) a unui film de YBCO

Morfologia suprafeței filmelor epitaxiale de YBCO a fost analizată cu microscopul electronic de baleiaj (SEM). În figura 4.64 sunt prezentate imaginile SEM pentru filmele depuse după o zi și după două luni de la prepararea soluției precursorare. Din aceste imagini SEM se poate observa că filmele prezintă o suprafață lipsită de fisuri cu un nivel ridicat de coalescență, dar cu o porozitate avansată. În această perioadă de 2 luni nu s-au observat modificari ale suprafeței.

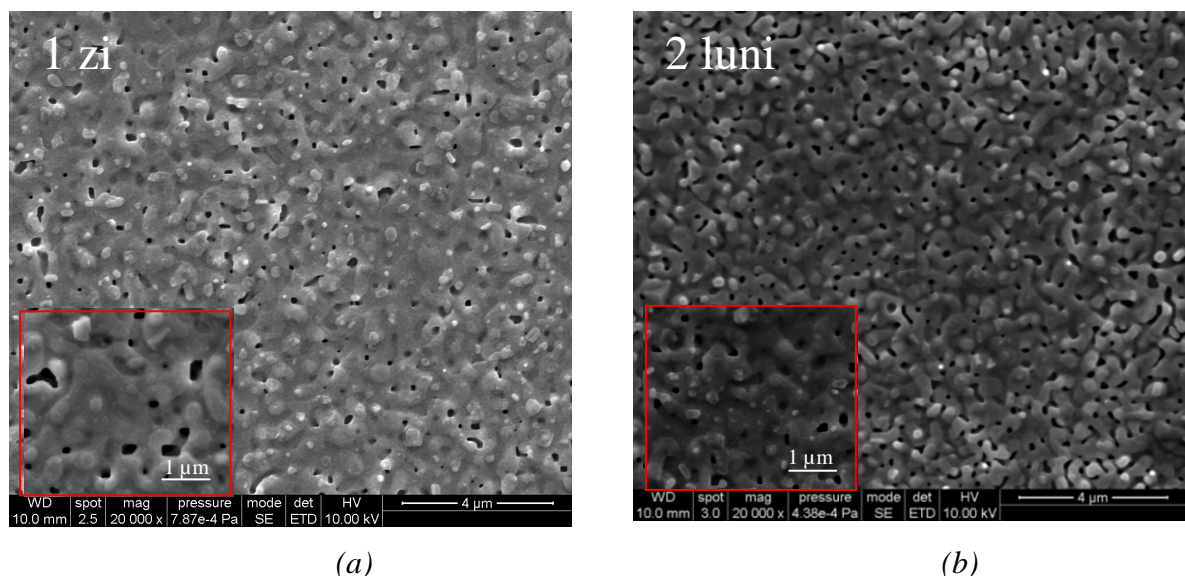
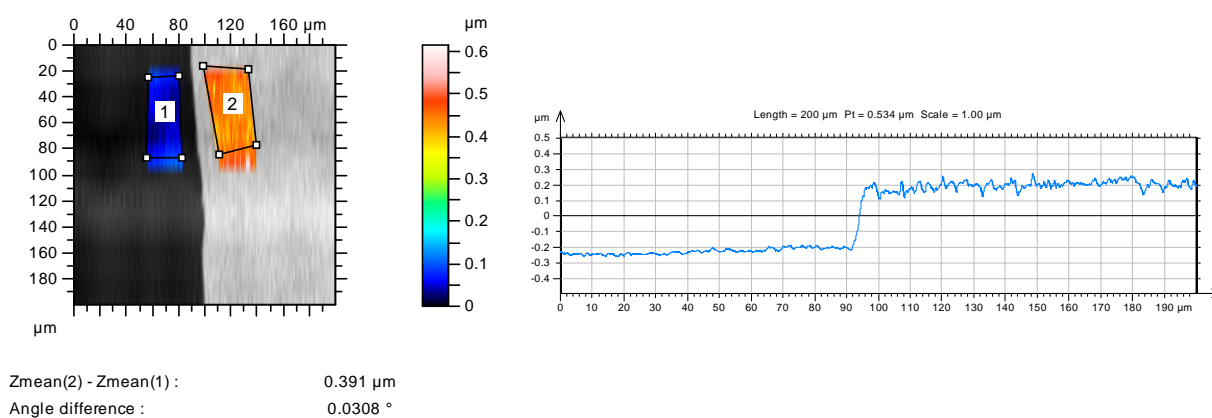


Figura 4.64 Imaginile SEM $\times 20.000$ Inserție $\times 60.000$ pentru filmele de YBCO după o zi (a) și după 2 luni (b) de la prepararea soluție de depunere

Grosimea filmelor s-a măsurat cu un profilometru *Nanopics 2100* care se bazează pe tehnica AFM. Aria de scanare poate varia între 0.5 -800 μm . Grosimea filmului a fost determinată prin măsurarea profilului unei terase (treaptă). Terasa a fost realizată chimic. O parte a filmului a fost acoperită cu o rășină (rezist) pentru a proteja filmul, iar partea care a rămas fără rășină a fost eliminată cu acid ortofosforic (H_3PO_4) diluat cu apă distilată în raportul volumic 1:10. Pentru eliminarea rășinei, filmele au fost spălate în baia de ultrasunete cu acetonă și cu metanol. Pentru obținerea topografiei terasei (Fig. 4.65a) s-a scanat o arie de 180 x180 μm . Din profilul imaginii obținute la profilometru (Fig. 4.65b) s-a determinat o grosime a filmelor de aproximativ 390 nm.



(a) (b)
 Figura 4.65 Imaginea terasei realizată cu profilometru (a) și profilul step-ului (b)

Pentru a obține informații asupra structurii electronice a atomilor, filmele epitaxiale de YBCO au fost investigate prin măsurători de spectroscopie fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS). Metoda (XPS) constă în analiza energiei fotoelectronilor emiși în urma iradierii probei cu un fascicol monoenergetic de raze X ($h\nu > 1000 \text{ eV}$). Cel mai des se utilizează radiațiile X ale Mg K α (1253,5 eV) și Al K α (1486,6 eV), ale căror adâncime de penetrare în proba solidă este de ordinul 1-10 μm . În cadrul unui experiment obișnuit de analiză XPS se măsoară energia cinetică a fotoelectronilor, din care se determină energiile de legătură ale electronilor emiși.

Datele sunt reprezentate ca un grafic al intensității de obicei exprimată în număr de evenimente reprezentând numărul de electroni) în funcție de energia electronilor fotoemiși.

Deși radiațiile X pătrund adânc în interiorul probei, doar electronii de la suprafața sunt importanți pentru analiză, deoarece ei sunt singurii care reușesc să părăsească proba fără a

pierde energie în urma ciocnirilor inelastice și să aducă informație corectă referitoare la structura electronică a filmului.

Măsurătorile prezentate în figura 4.66 s-au efectuat după eliminarea în prealabil a impurităților de pe suprafața filmelor studiate. Spectrul de energie a carbonului prezintă două componente: o componentă carbonil C=O (289 eV) și o componentă a carbonului (285 eV). Componenta carbonil C=O dispare după 10 min de pulverizare, iar cea de-a doua componentă (C) nu își schimbă poziția și nici intensitatea.

Benzile de valența corespunzătoare Cu2p prezintă două maxime 954 eV și 933 eV. Distanța dintre cele două maxime este de 20 eV, ceea ce reprezintă forma oxidată a cuprului. Pentru spectrul de energie a Y3d (158.5 eV și 156.5 eV) și Ba3d (780 eV) nu s-au observat deplasări de poziție ale maximelor cu creșterea timpului de pulverizare până la 10 min. Poziția benzilor și intensitatea spectrelor pentru C1s, Y3d și Ba3d sunt în bună concordanță cu cele prezentate în literatură [29].

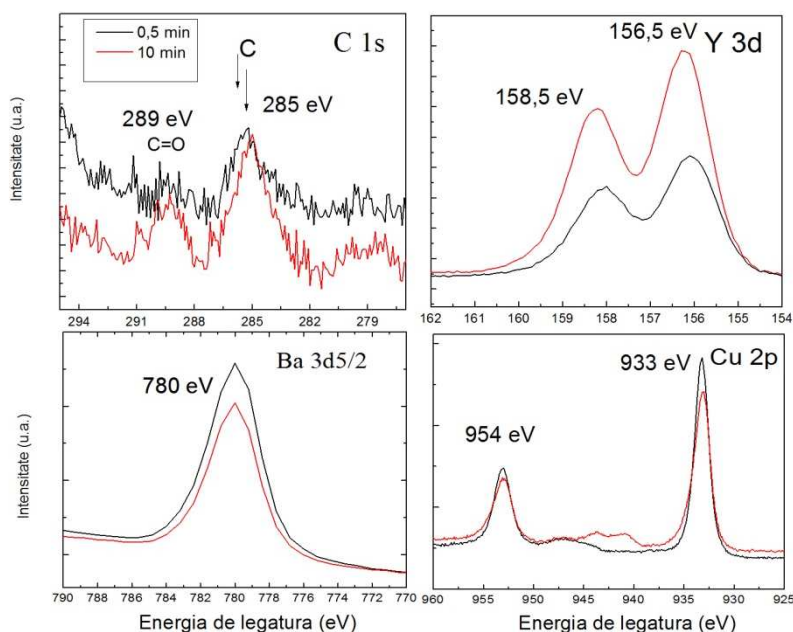


Figura 4.66 Spectrele de fotoelectroni (XPS) a C1s, Cu2p, Y3d și Ba3d

Caracterizarea magnetică

Densitatea de curent critic s-a măsurat cu ajutorul SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). S-a măsurat momentul magnetic al filmelor de YBCO în funcție de temperatură în intervalul 5K-95K. Pentru calcularea densității de curent critic s-a aplicat modelul Bean [30].

$$J_c = \frac{3\Delta m}{a^3 \cdot t} \quad (4.17)$$

Unde: a - dimensiunea probei (5x5mm), t - grosimea filmului, Δm - magnetizarea histeretică saturată (atunci când câmpul magnetic penetrează total supraconductorul).

Magnetometrele sunt prevăzute cu două bobine de 5.5 T și 7 T. Pentru măsurarea momentului magnetic al filmelor s-a aplicat un câmp magnetic constant de 3T. După aplicarea modelului Bean s-a reprezentat grafic densitatea de curent critic în funcție de temperatură (Fig. 4.67a).

S-au obținut valorile densității de curent critic (J_c) la 77K cuprinse între 1.6 - 2.6 MA/cm². S-a observat o variația relativ mare a densității curentului critic pentru filmele obținute după 30 zile de la prepararea soluției precursorare. Această creștere nu s-a putut explica deoarece în studiile (reologice, FT-IR) realizate pe soluția precursorare în decursul acestei perioade nu s-a înregistrat nicio modificare. Pentru determinarea temperaturii critice (T_c) și a lărgimii tranziției (ΔT_c) s-a urmărit comportarea magnetizării în funcție de temperatură în condițiile răcirii probei în absența campului magnetic ("zero field cooling", ZFC) prezentată în figura 4.68. Măsurătorile ZFC au arătat ca filmele de YBCO au proprietăți supraconductoare excelente, cu temperatura critică in jur de 92 K și o lărgime a tranziției $\Delta T_c=1,5K$. Largimea tranziției s-a determinat prin aplicarea unei metode numerice de calcul pe curba momentului magnetic.

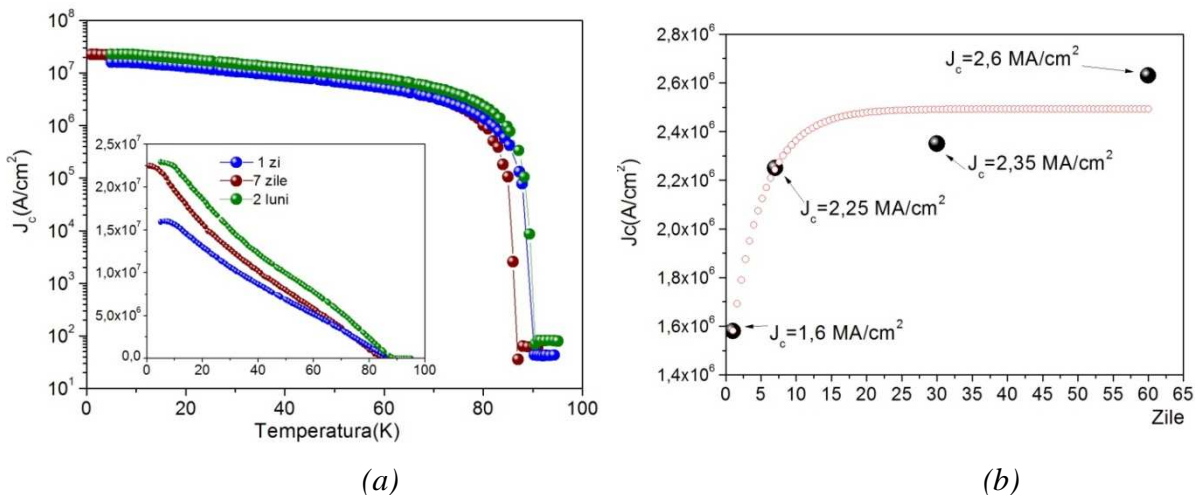


Figura 4.67 (a) Dependența curentului critic de temperatură conform modelului Bean; (b) variația curentului critic în funcție de intervalul de timp scurs de la prepararea soluției precursorare (linia roșie punctată reprezintă fitarea punctelor corespunzătoare J_c)

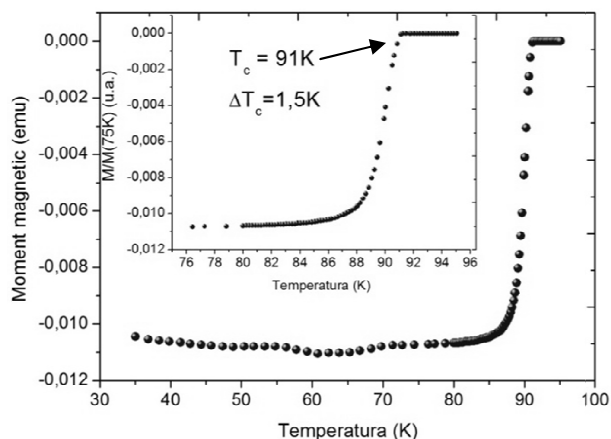


Figura 4.68 Momentul magnetic în funcție de temperatură (din măsuratori de ZFC) la 2 luni de la prepararea soluției precursorare. Inserție $M/M(75\text{K})$

4.3.4 Optimizarea tratamentului termic pentru obținerea filmelor epitaxiale YBCO-TEA

a. Tratament termic într-o singură etapă

S-a optimizat tratamentul termic în vederea reducerii duratei acestuia. Filmele au fost tratate termic într-o singură etapă, fără piroliză, așa cum se prezintă în figura 4.69.

Tratamentul termic de piroliza este un proces de lungă durată care consumă energie și resurse, de aceea scurtarea duratei tratamentului termic este deosebit de importantă pentru transpunerea la scară industrială a tehnologiei de obținere a cablurilor supraconductoare. Pentru tratamentul termic într-o singură etapă (Fig 4.69) procesul de descompunere și procesul de cristalizare au loc într-un interval scurt de temperatură, înregistrându-se o suprapunere a proceselor deoarece viteza de încălzire este $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

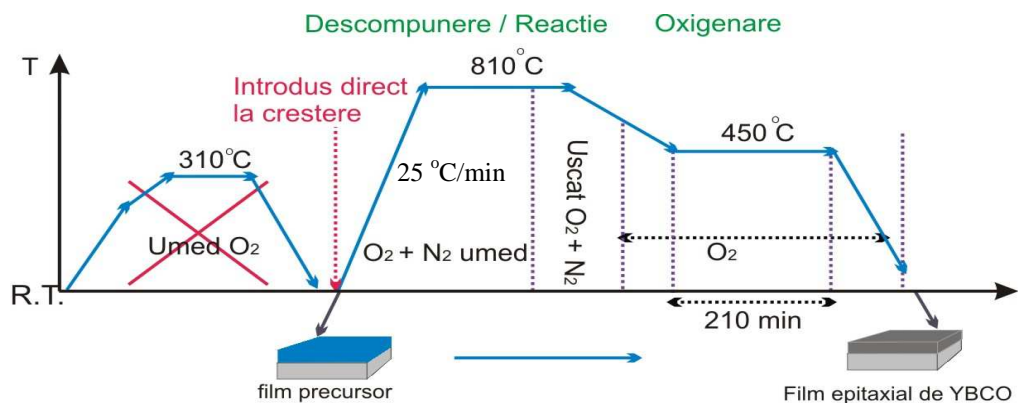


Figura 4.69 Diagrama de tratament termic într-o singură etapă

Caracterizarea structurală a filmelor tratate termic într-o singură etapă s-a realizat prin difracție de raze X (Fig. 4.70a). S-a urmărit evoluția structurală a filmelor de YBCO obținute din soluții precursoare cu diferite procente volumice de 12-20 % TEA. Difractogramele de raze X înregistrate pe filmele depuse, prezentate în figura 4.68, au aratat prezenta reflexiilor de tipul (00l) indiferent de procentul de TEA utilizat, sugerând creșterea epitaxială a filmelor. Pe lângă reflexiile (00l) a YBCO apar și reflexii de tip (h00) corespunzătoare fazei Y_2O_3 , ceea ce indică o creștere epitaxială. Creșterea epitaxială a oxidului de ytriu este benefică deoarece poate avea rol de centri artificiali de pinning. Rolul acestor centri este de a crește densitatea de curent critic. Frația volumică a cristalitelor de Y_2O_3 este de 0.3% din volumul cristalitelor orientate cu axa ,c' perpendiculară pe substrat.

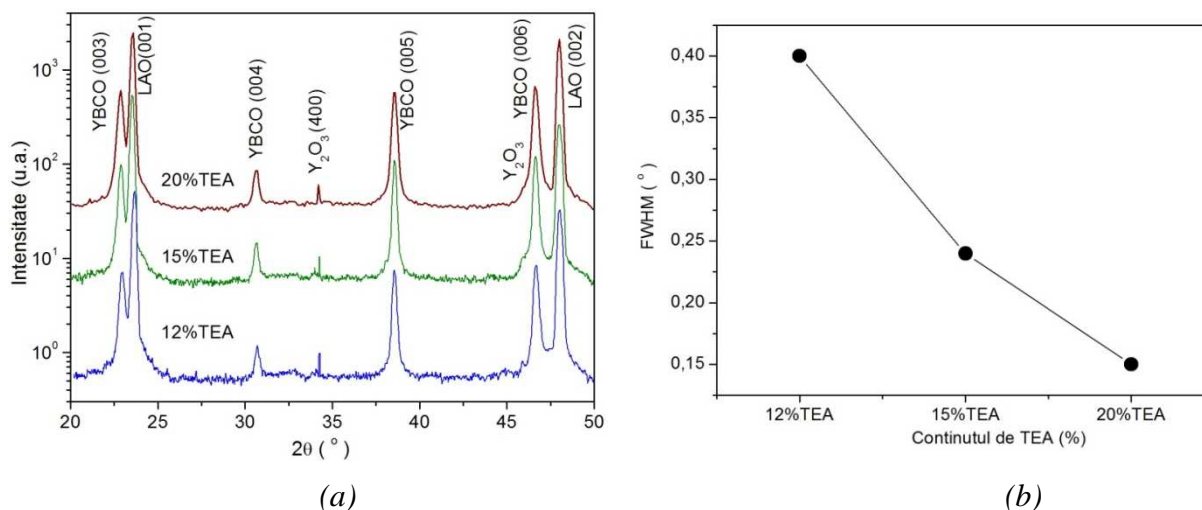


Figura 4.70 (a) Difractogramele de raze X θ - 2θ pentru filmele de YBCO obținute din soluții precursoare cu diferite procente de TEA depuse pe substraturi de LAO; (b) Valorile FWHM în jurul peak-ului (005) al unui film de YBCO în funcție de conținutul de TEA

Scanarea în ω în jurul peak-ului YBCO (005) determină o lărgime la semiînaltime (FWHM) de 0.15° pentru un conținut de 20% TEA, respectiv 0.4° pentru un conținut de 12% TEA, ceea ce reprezintă un grad înalt de epitaxie (Fig. 4.70b). Cu scăderea conținutului de TEA crește și dezorientarea în afara planului cristalin. Această dependență se poate explica pe bază valorii grosimii filmelor (Fig. 4.72b), deoarece la grosimi mai mici ale filmelor influența substratului este mai mare în creșterea gradului de orientare a filmelor epitaxiale de YBCO-TEA.

Morfologia filmelor epitaxiale de YBCO-TEA obținute din soluții precursoare cu diferite procente volumice de TEA s-a urmărit cu microscopul electronic de baleiaj- SEM (Fig. 4.71). La un conținut de 12% TEA porozitatea filmelor este foarte mică și se observă pe suprafață cristalite tridimensionale.

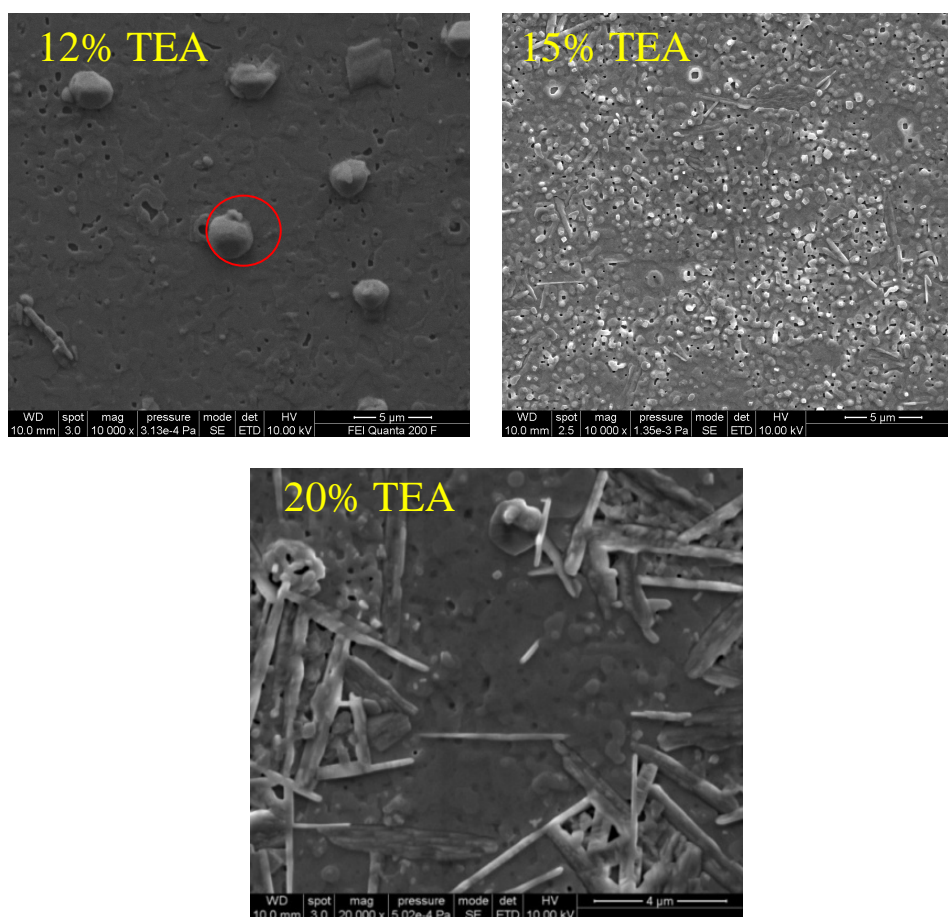


Figura 4.71 Imagini SEM pentru filme de YBCO obținute din soluții precursorare cu diferite procente de TEA

Cu creșterea conținutului de TEA la 15% suprafața filmului de YBCO prezintă o porozitate avansată, iar pentru un conținut de 20% TEA, suprafața evoluează în mod surprinzător prin apariția pe suprafață a unor cristalite aciculare tridimensionale. Dimensiunile particulelor de pe suprafața filmelor cu un conținut de 12%, respectiv 20% TEA variază într-un domeniu foarte larg, fiind cuprinse între 0.5-1 μm .

Compoziția chimică a cristalitelor tridimensionale s-a determinat prin microanaliză elementală cu raze X (EDX) care este o componentă importantă a SEM-ului. Detectorul special al EDXS (Electron Dispersive X-ray Spectrometer) identifică, pe baza radiației X (specifice fiecărei specii chimice) generate din probă, compoziția chimică a probei analizate atât calitativ, cât și cantitativ. S-au analizat cu EDX cristalitele de pe suprafața filmelor obținute din soluții precursorare cu procente de 12% TEA, respectiv 20% TEA. Pentru cristalitele 3D de pe suprafața filmelor cu un conținut de 12% TEA s-a înregistrat un raport atomic mai mare între Y/Cu față de suprafața filmului de YBCO analizată, iar pentru

cristalitele 3D de pe suprafața filmelor cu un conținut de 20% TEA nu s-au înregistrat modificări ale rapoartelor atomice.

Grosimea filmelor s-a determinat cu ajutorul profilometrului. Se poate observa că odată cu scăderea conținutului de TEA grosimea filmelor crește deoarece conținutul de carbon în soluție (12% TEA) este mai mic (Fig. 4.72). Procesele de ardere a părții organice sunt influențate în mod direct de compoziția chimică a soluției precursorare. Odată cu creșterea procentului de carbon, gazele rezultate în urma arderii au un volum mai mare față de un conținut mic de carbon.

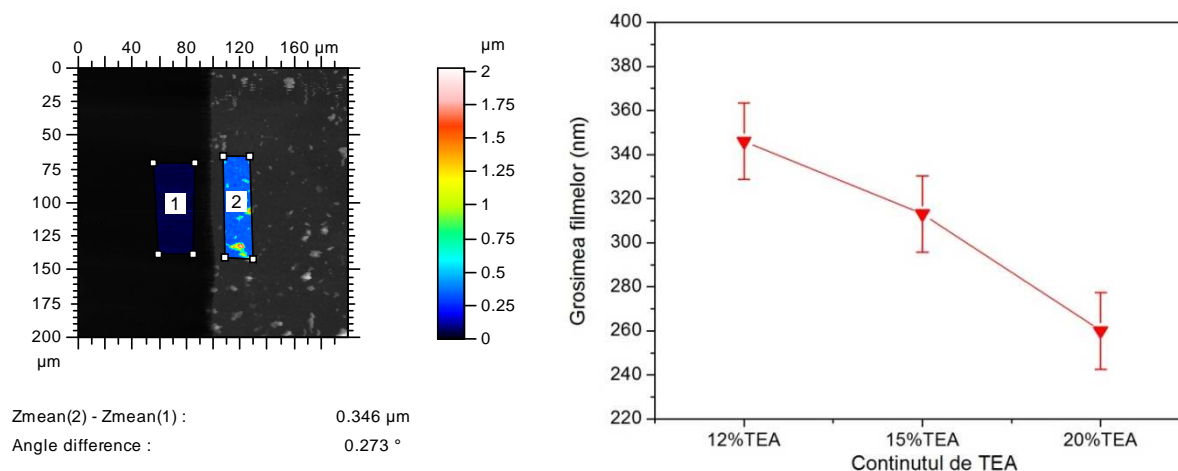


Figura 4.72 Variația grosimii filmelor cu creșterea conținutului de TEA

S-a măsurat momentul magnetic în funcție de temperatură pentru filmele de YBCO obținute din soluții precursorare cu diferite procente volumice de TEA (Fig. 4.73a). Aplicând modelul lui Bean s-a calculat curentul critic, acesta fiind cuprins între 1.45-1.8 MA/cm².

Variația densității curentului critic în funcție de conținutul de TEA din soluția precursorare este prezentată în figura 4.73(b). Pentru un conținut de 20% TEA s-a obținut cea mai mică valoare a densității de curent, acest fapt poate fi explicat prin creșterea pe suprafața filmelor a cristalitelor care au fost puse în evidență prin analize SEM. Aceste cristalite sunt dispuse aleator pe suprafața filmului și dimensiunile acestora sunt de ordinul micrometrilor.

Măsurătorile ZFC au arătat că filmele de YBCO prezintă proprietăți supraconductoare cu temperatura critică de tranziție la faza supraconductoare în jur de 90 K și o lărgime a tranziției $\Delta T_c = 2.5$ K, pentru un conținut de 12% TEA, respectiv $\Delta T_c = 3.5$ K pentru un conținut de 15- 20% TEA. Acesta lărgime a tranziției foarte mare de 2.5 K respectiv de 3.5 K se poate explica prin unele neomogenități ale filmelor epitaxiale de YBCO-TEA.

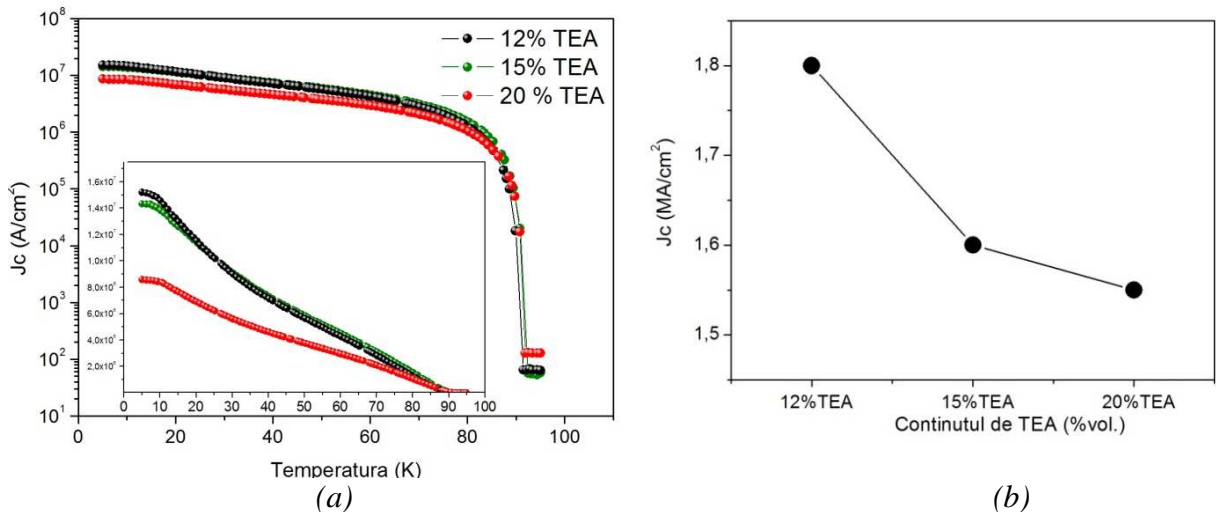


Figura 4.73 Dependența curentului critic de temperatură (a); variația curentului critic cu conținutul de TEA din soluția precursoră (b)

b. Tratament termic într-o singură etapă - palier 600 °C

Pentru a obține filme epitaxiale omogene s-a încercat separarea procesului de piroliză (unde care are loc descompunerea părții organice) de procesul de cristalizare (unde are loc formarea compusului YBCO).

Pentru a separa cele două procese piroliză -cristalizare și pe bază studiilor efectuate pe pulberea precursoră (izoterma la 600 °C, unde reacțiile de descompunere sunt terminate după 10 minute) s-a aplicat tratamentul termic cu un palier la 600 °C, timp de 40 minute prezentat în figura 4.74. Viteza de creștere fiind mare 25 °C/min, s-a realizat în prealabil o calibrare a cuptorului în vederea respectării diagramei de tratament termic.

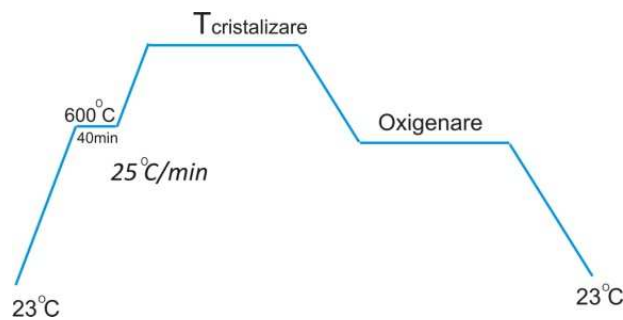


Figura 4.74 Tratamentul termic într-o singură etapă cu palier la 600 °C timp de 40 min

Difractogramele de raze X pentru filmele tratate termic cu un palier la 600 °C timp de 40 min sunt prezentate în figura 4.75. S-a observat prezența reflexiilor de tipul (001), indiferent de procentul de TEA utilizat în soluția precursoră, sugerând creșterea epitaxială a filmelor.

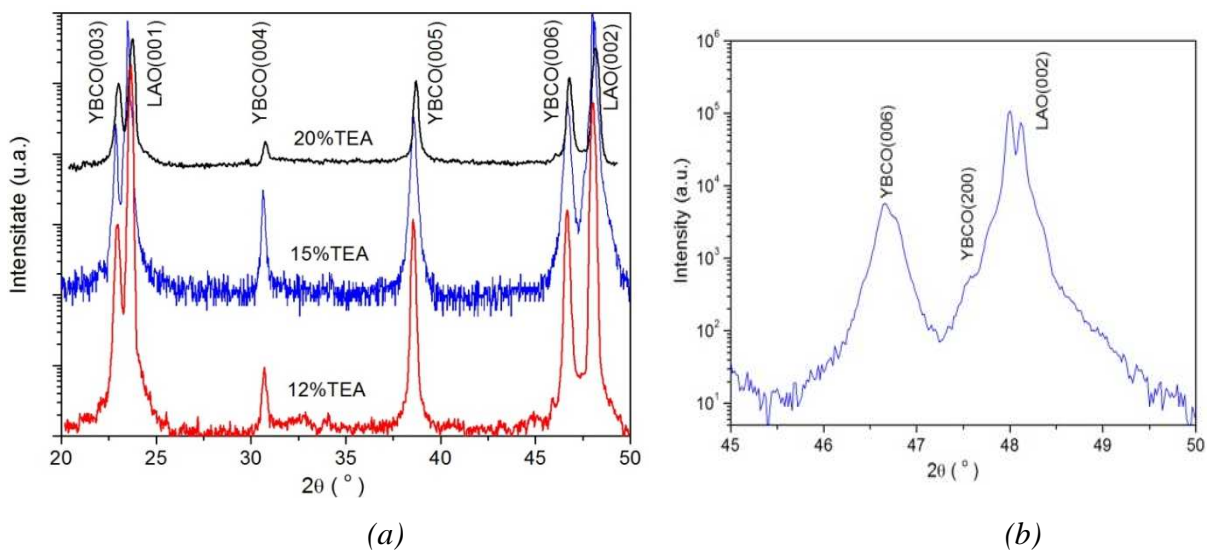


Figura 4.75 (a) Difractogramele de raze X ale filmelor tratate termic cu un palier de 40 min la 600°C ; (b) poziția peak-ului (200) pentru filmele cu un conținut de 15%TEA

Odată cu creșterea conținutului de TEA se observă o lărgime a peak-ului (006) YBCO, ceea ce poate fi atribuită reflexiei (200) corespunzătoare axei „a”, cristalite cu axa a perpendiculară pe substrat.

Intensitatea peak-ului (005) crește pe măsură ce crește conținutul de TEA în soluția precursoră, ceea ce semnifică o mai bună cristalizare a filmelor epitaxiale de YBCO la un conținut de 12% TEA. Pentru a determina gradul de epitaxie s-a realizat o scanare în ω (Fig. 4.74) în jurul peak-ului YBCO (005) care are o lărgime la semiînălțime de (FWHM) de 0.35° pentru un conținut de 12% TEA, respectiv 0.2° pentru 20% TEA, ceea ce indică un grad ridicat de orientare cu axa „c” perpendiculară pe substrat.

Această scădere a gradului de orientare este dependentă de grosimea filmelor. Filmele cu o grosime mare (320 nm pentru 12% TEA) prezintă un grad mai mic de orientare deoarece mecanismul de creștere este influențat de substratul monocristalin și transmiterea acesteia la filmul supraconductor de YBCO.

După cum se poate observa din figura 4.76, grosimea filmelor scade cu scăderea conținutului de TEA. Scăderea grosimii cu scăderea conținutului de TEA este determinată de cinetica de descompunere a soluției precursoră și de conținutul de carbon introdus în soluția precursoră.

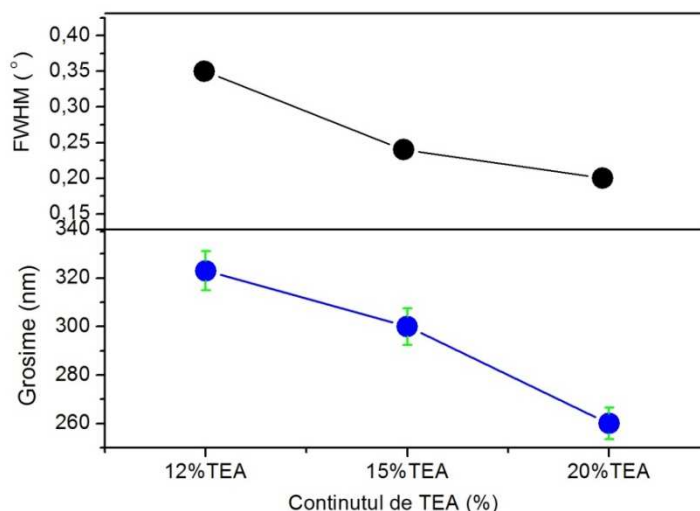


Figura 4.76 Dependența FWHM în jurul peak-ului (005) din măsuratori de ω -scan și dependența grosimii filmelor determinate cu ajutorul profilometriei în funcție de procentul de TEA din soluția precursoră

Imaginile SEM prezintă evoluția morfologiei filmelor de YBCO cu creșterea conținutului de TEA din soluția precursoră (Fig. 4.77). Pentru filmele cu un conținut de 12% TEA suprafața prezintă o coalescență avansată și nu prezintă porozitate. Ca și în cazul filmelor tratate fără palier la 600 °C suprafața prezintă cristalite 3D, dar în acest caz dimensiunea, precum și numărul acestora este redus. Acest mod de creștere este de tip insular 3D. Cu creșterea conținutului de TEA (15-20%) suprafața evoluează prin apariția unor cristalite caracterizate de orientarea (h00) corespunzătoare axei „a” perpendiculară pe substrat, acest fapt a fost demonstrat și prin difracție de raze X. Cristalitele cu axa „a” perpendiculară pe substrat au formă aciculară și prezintă o orientare diferită față de restul filmului.

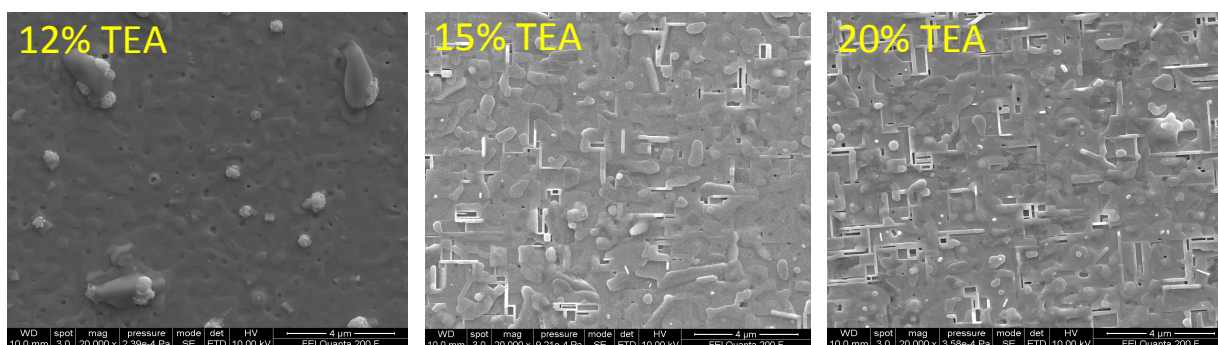


Figura 4.77 Imaginile SEM pentru filmele de YBCO cu diferite procente de TEA-palier la 600 °C

Așa cum este de așteptat, densitatea de curent critic scade cu creșterea conținutului de TEA din soluția precursoră (Fig. 4.78). Pentru un conținut de TEA de 12% s-a obținut o densitate de curent critic de $J_c=2.5 \text{ MA/cm}^2$, iar pentru un conținut de 15% și 20% TEA s-a obținut 2 MA/cm^2 , respectiv 1.8 MA/cm^2 . Această scădere a densității de curent critic cu creșterea conținutului de TEA din soluția precursoră poate fi explicată prin apariția axei ,a' perpendiculară pe substrat. Apariția axei ,a' pentru un conținut de 15 %, respectiv 20 % TEA a fost demonstrată din măsurătorile de difracție de raze X și prin imaginile SEM.

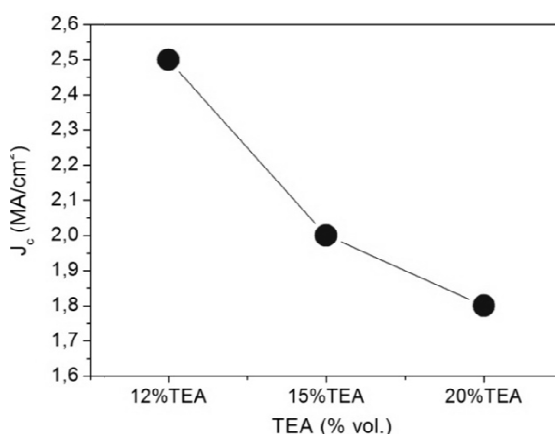


Figura 4.78 Variația densității curentului critic în funcție de procentul de TEA pentru filmele tratate termic cu palier la 600°C , calculat din dependența de temperatura a momentului magnetic prin aplicarea modelului lui Bean

4.3.4.1 Studiul structurii electronice (XPS) a filmelor de YBCO-TEA

Cunoașterea spectrului energetic al electronilor pentru elementele componente ale filmelor epitaxiale, deci implicit a structurii lor electronice, este deosebit de importantă pentru înțelegerea și explicarea proprietăților acestora. Filmelor epitaxiale de YBCO-TEA au fost investigate prin măsurători de spectroscopie fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS) prezentate în figura 4.79.

Liniile corespunzătoare acestor nivele s-au înregistrat doar în cazul probelor cu un conținut de 20% TEA. La fel ca și în cazul tratamentului termic în două etape, spectrele de energie ale carbonului prezintă două componente, dintre care o grupare carbonil C=O dispare după 10 min de pulverizare. Pentru tratamentul termic într-o singură etapă și pentru tratamentul într-o singură etapă cu palier la 600°C timp de 40 min, contribuția stărilor $Y3d$ corespunzătoare benzii de valență prezintă un maxim la 156 eV.

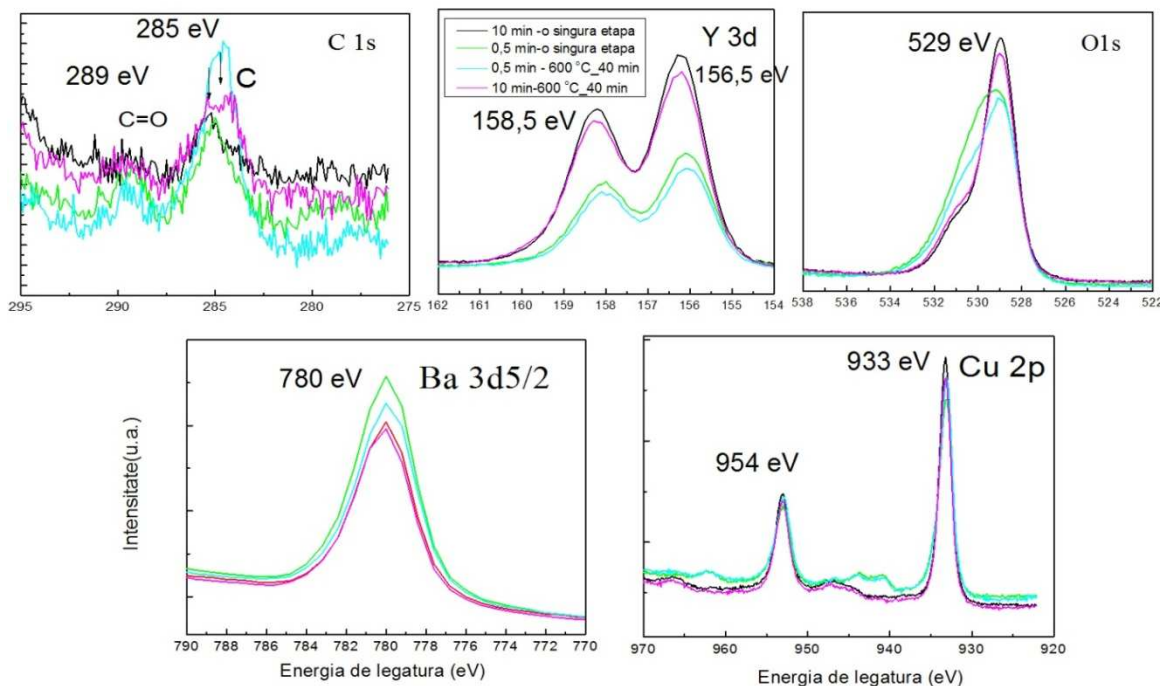


Figura 4.79 Spectrele de fotoelectroni (XPS) a $C1s$, $Cu2p$, $Y3d$ și $Ba3d$

Pentru maximele benzilor de valența corespunzătoare $Cu2p$ și $Ba3d$ nu s-au observat deplasări cu creșterea timpului de pulverizare până la 10 min pentru cele două variante de tratament termic. Atât poziția maximelor cât și intensitatea lor sunt în bună concordanță cu cele prezentate în literatură [29]. Semnalul $O1s$, după 5 minute de pulverizare, constă într-o componentă dominantă care continuă să crească în intensitate după 10 min de pulverizare.

4.3.4.2 Evoluția fazelor și a microstructurii filmelor de YBCO-TEA în timpul pirolizei rapide

Pentru a urmări evoluția microstructurii cu temperatura, filmele de YBCO-TEA au fost încălzite și răcite brusc de la diferite temperaturi. Filmele astfel obținute au fost analizate prin spectroscopie IR pentru a determina evoluția grupării carbonil $C=O$ (datorată grupării carboxil COO^-).

Fazele cristaline s-au determinat prin difracție de raze X, iar pentru a determina compactitatea filmele au fost analizate în secțiune transversală cu ajutorul FIB (Focused Ion Beam). Este de remarcat faptul că atmosfera din timpul tratamentului termic este N_2 cu o presiune de apă $p_{H_2O} = 23$ mbar și cu o presiune de oxigen $p_{O_2} = 0.2$ mbar, iar viteza de creștere a temperaturii este de 25 °C/min.

Descompunerea completă a soluției precursorare în timpul procesului de piroliză rapidă poate fi determinată prin evoluția benzii de absorbție a grupării carbonil pe filmele răcite

brusc de la diferite temperaturi (Fig. 4.80). Odată cu creșterea temperaturii, intensitatea benzii de vibrație C=O scade până la temperatura de 550 °C. La această temperatură reacțiile sunt finalizate, deoarece banda de vibrație C=O dispare; acest fapt este demonstrat și din evoluția ariei normalizate (Fig. 4.80b).

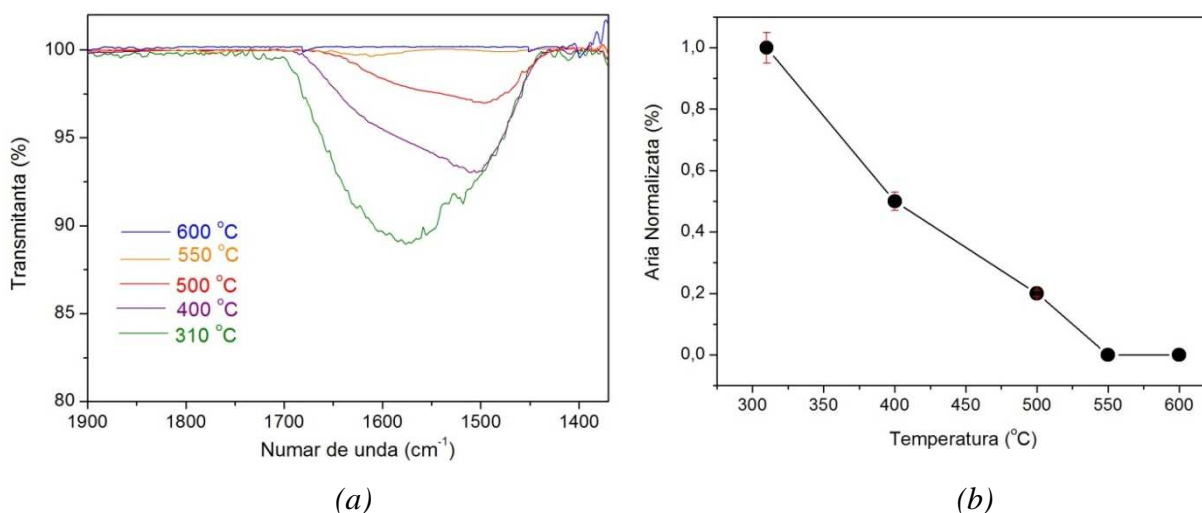


Figura 4.80 (a)Evoluția modului de vibrație (FT-IR) a grupării C=O pentru filmele răcite brusc de la diferite temperaturi; (b) Aria normalizată a peak-ului C=O

Difractogramele realizate pe filmele obținute sunt prezentate în figura 4.81. La temperatura de 310 °C se observa caracterul slab cristalin a filmelor, iar fazele prezente sunt Cu₂O și un compus de tip Ba_{1-x}Y_xF_{2+x} (BYF) [20].

În cazul filmelor pirolizate lent într-o presiune mai mare de oxigen, în timpul tratamentului termic de piroliză (difractograma de raze X este prezentată în figura 4.59), la temperatura de 310 °C apar doar fazele CuO și BYF. În acest caz procesul de oxidare a cuprului la CuO este complet. Dar, în cazul în care presiunea de oxigen este mică (presiunea de oxigen pentru tratamentul într-o singură etapă este p_{O₂}=0.2 mbar) la temperatura de 310 °C procesele de oxidare a Cu sunt incomplete.

Parametrul de rețea al fazei BYF pentru x estimat la 0.35 este de d=0.617 nm, ceea ce coincide cu parametrul corespunzător fazei BaF₂, unde d=0.62 nm.

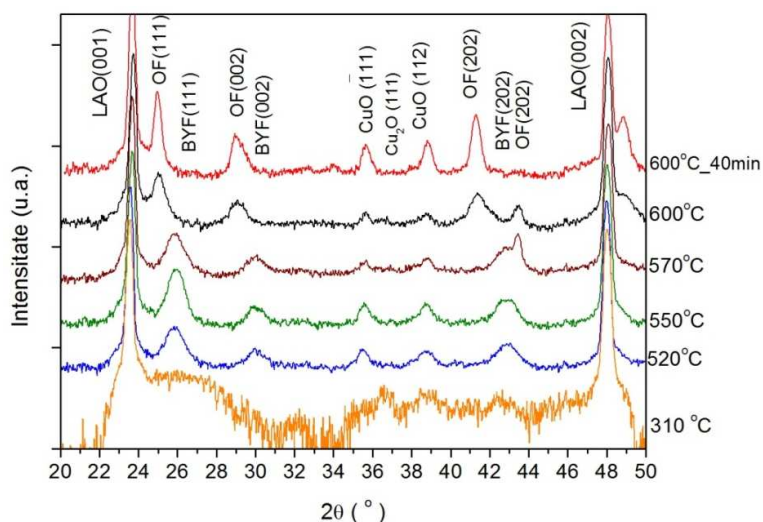


Figura 4.81 Difractogramele de raze X ale filmelor răcite brusc de la diferite temperaturi (OF reprezintă compusul $Ba(F_{2-2x}\phi_x)O_x$ unde ϕ sunt vacanțele de F)

La creșterea temperaturii la 520 °C, respectiv 550 °C are loc oxidarea completă a Cu_2O fiind identificate doar maximele de difracție corespunzătoare fazei policristaline CuO . De asemenea, maximele de difracție corespunzătoare fazei BYF cresc în intensitate, ceea ce demonstrează o bună cristalinitate a filmelor.

Pe baza difractogramelor de raze X și cu ajutorul formulei lui Scherrer s-au calculat dimensiunile cristalitelor CuO și BYF (Fig. 4.82).

Dimensiunea cristalitelor fazei BYF variază între 2.8 nm și 10 nm până la temperatura de 570 °C. De la această temperatură se observă o deplasare a peak-ului corespunzător fazei BYF spre unghiuri mai mici. Această deplasare demonstrează descompunerea BYF într-o soluție solidă de oxifluorură de bariu notată OF și o matrice amorfă de Y_2O_3 [31].

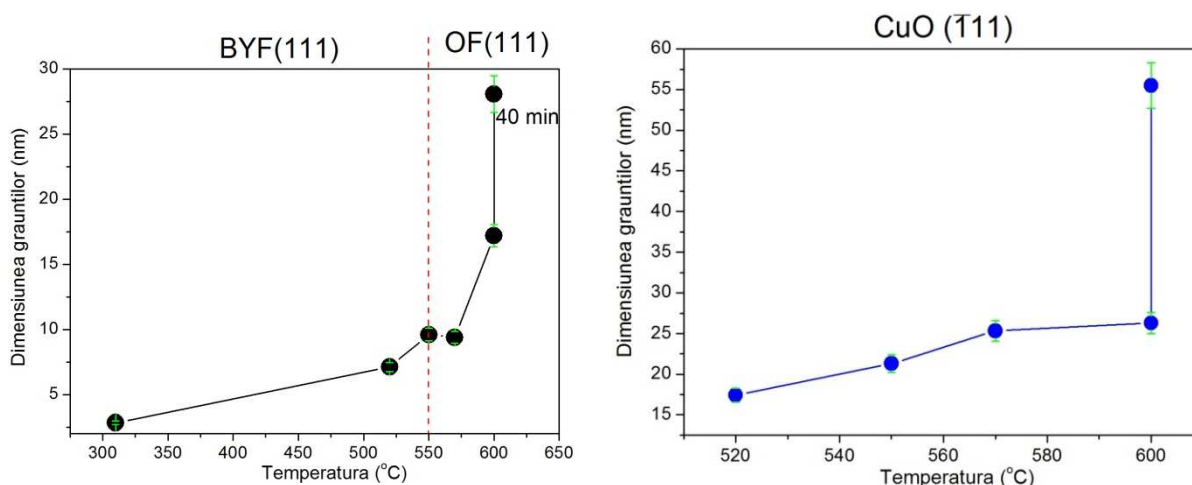
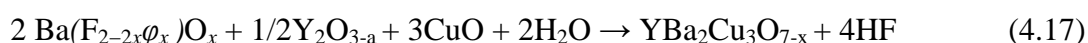


Figura 4.82 Dimensiunea cristalitelor în funcție de temperatura de tratament termic; Linia roșie punctată reprezintă temperatura de transformare a $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (BYF) în oxifluorură de bariu

În concluzie, pentru o piroliză rapidă a filmelor în atmosferă de N₂ umidificat și o presiune scăzută de oxigen (0.2 mbar) până la temperatura de 310 °C are loc oxidarea Cu metalic la Cu₂O prin apariția fazelor (BYF+Cu₂O). Între 310 °C și 520 °C au loc procesele de oxidare completă a Cu₂O și creșterea gradului de cristalizare prin creșterea maximelor de difracție corespunzătoare fazelor BYF și CuO. Peste temperatura de 550 °C are loc descompunerea BYF în OF și o matrice amorfă de Y₂O₃ (deoarece nu s-au înregistrat maxime de difracție pentru Y₂O₃). Până la temperatura de 600 °C s-au observat fazele OF+CuO+Y₂O_{3a}. Reacția finală în urma căreia are loc nucleerea filmului epitaxial de YBCO este ilustrată prin reacția 4.17:



Dimensiunea cristalitelor de CuO variază cu temperatură între valorile 17 nm și 55 nm. Pe lângă temperatura de încălzire, un rol important pentru creșterea cristalitelor îl are și durata palierului. Astfel, la temperatura de 600 °C pentru un timp de menținere de 40 min, dimensiunea cristalitelor de OF crește de la 15 nm până la 28 nm, iar pentru cristalitele de CuO dimensiunea crește de la 25 nm la 55 nm.

Evoluția morfologiei s-a studiat prin microscopie optică (Fig. 4.83). Filmele nu prezintă porozitate sau fisuri, dar prezintă o coalescență bună.

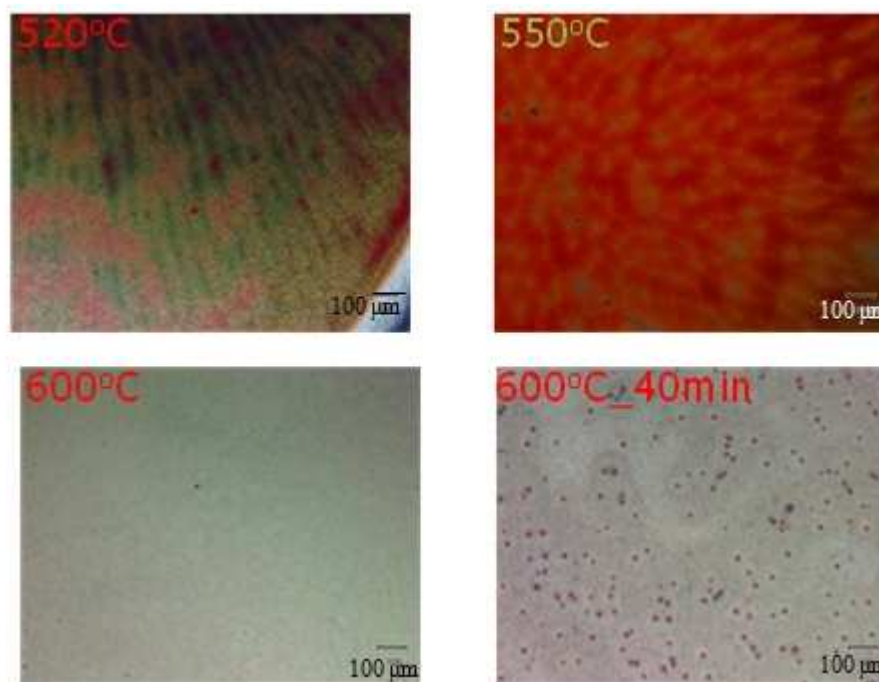


Figura 4.83 Imaginile optice pentru evoluția morfologiei filmelor răcite brusc de la diferite temperaturi

În urma tratamentului termic la temperatura de 600 °C, timp de menținere de 40 minute se observa apariția unor aglomerări pe suprafață. În opinia noastră aceste aglomerări pot fi atribuite cristalitelor de CuO, deoarece dimensiunea lor este de aproximativ de 50-60 nm, în bună concordanță cu dimensiunea calculată cu formula lui Scherrer.

Pentru a observa compactitatea (porozitatea internă) filmelor încălzite de la temperatura camerei (viteza de încălzire 25 °C/min) și răcite brusc la 600 °C și menținute 40 minute la această temperatura s-a realizat o secțiune transversală prin FIB (Focused Ion Beam). Imaginile SEM în secțiune transversală pe filmele de YBCO-TEA sunt prezentate în figura 4.84. Chiar dacă nu se încadrează direct în tehnicile de microscopie electronică, FIB (Focused Ion Beam) este o tehnică foarte similară, ca principiu de funcționare, cu SEM (de multe ori este incorporată în sisteme care funcționează și cu electroni). În afară de achiziția de imagine pe care o oferă, acest sistem oferă și posibilitatea corodării în suprafața cu un fasciculul de ioni. Procesul de decapare, necesar formării secțiunii transversale, s-a realizat utilizând decaparea ionică cu ioni de galiu (Ga^+).

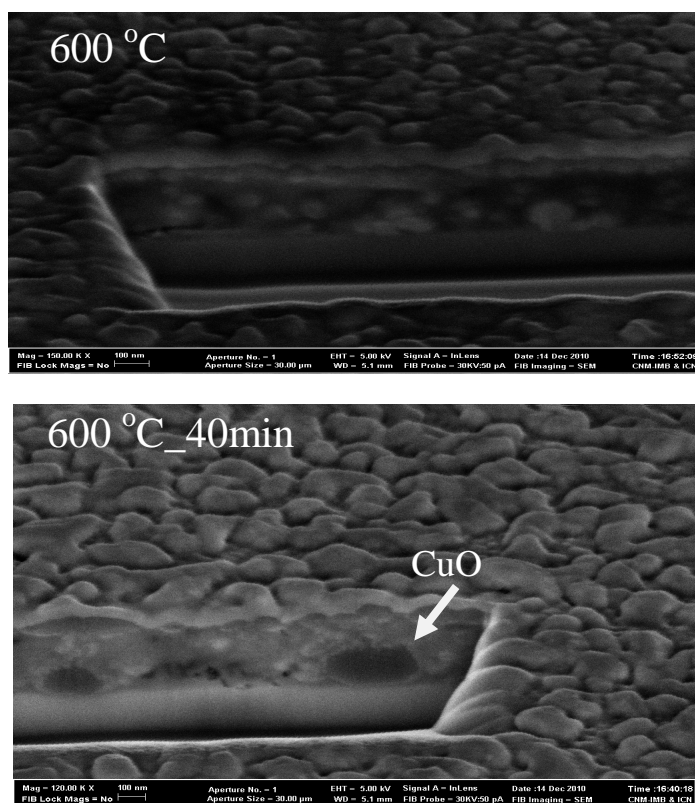


Figura 4.84 Secțiunea transversală realizată prin FIB

Secțiunea transversală a filmelor încălzite și răcite brusc de la 600 °C prezintă o compactitate bună și o porozitate redusă, în timp ce în secțiunea transversală a filmelor răcite

brusc de la 600 °C dar cu un timp de menținere 40 minute, se observă aglomerări la interfața substrat-film. Aceste aglomerări ar putea fi explicate pe baza creșterii cristalitelor de CuO fapt demonstrat și din măsurători de difracție de raze X. Această creștere a cristalitelor de CuO a fost evidențiată și de către A. Llodes și colab. [32] pentru filmele de YBCO răcite brusc de la temperatura de 810 °C.

4.3.5 Dependența susceptibilității magnetice AC a filmelor subțiri supraconductoare –determinarea J_c , T_c și ΔT_c

Rezultatele experimentale obținute în acest paragraf sunt prezentate în figura 4.85, care prezintă dependențele de temperatura ale lui χ' (partea reală), respectiv χ'' (partea imaginară), pentru diferite valori ale câmpului magnetic AC aplicat. Partea reală a susceptibilității în funcție de temperatură reprezintă tranziția la o penetrare completă a câmpului magnetic, iar partea imaginară este o măsură a disipării câmpului magnetic în filmul supraconductor.

Filmele pentru analizat s-au obținut din soluția precursoră cu un conținut de 20% TEA. Se observa ca maximul lui χ'' se deplasează către temperaturi mai scăzute, pe măsură ce amplitudinea câmpului magnetic aplicat crește.

Conform modelului lui Bean, maximul lui χ'' este atins la o temperatura T_{max} la care amplitudinea câmpului magnetic aplicat H_{ac} se apropie de câmpul magnetic de penetrare H_p corespunzător formei probei respective, adică pentru $H_{ac} = H_p(T_{max})$.

La temperaturi $T < T_{max}$, punctele cu amplitudine H_{ac} , momentul magnetic al probei se apropie de saturație și susceptibilitatea descrește [33]. O alta tendința observată a fost creșterea asimetriei curbelor χ'' spre temperaturi mai scăzute pentru valori mai mari ale lui H_{ac} , însoțite de o lărgire corespunzătoare a tranziției $\chi'(T)$. Pentru filmele epitaxiale de YBCO tratate într-o singură etapă, curbele χ'' prezintă două maxime la diferite temperaturi datorită neomogenității probelor. Pentru tratamentul termic într-o singură etapă cu palier la 600 °C timp de 40 min și tratamentul în două etape (piroliză și cristalizare) partea imaginară prezintă un singur maxim și un umăr la o temperatură mai joasă care sugerează prezența unor neomogenități, prezența unor faze amorfe în structura filmelor sau prezența unor faze nestoichiometrice în filmele epitaxiale de YBCO. Aceste faze ar trebui să fie sub 5% deoarece prin difracție de raze X pe filmele studiate nu s-a detectat prezența lor. Trebuie de asemenea remarcat ca în cele trei tratamente termice aplicate s-a observat că înălțimea peak-ului lui χ'' depinde de H_{ac} , ceea ce nu este în concordanță cu modelul lui Bean până la o anumită valoare a lui H_{ac} .

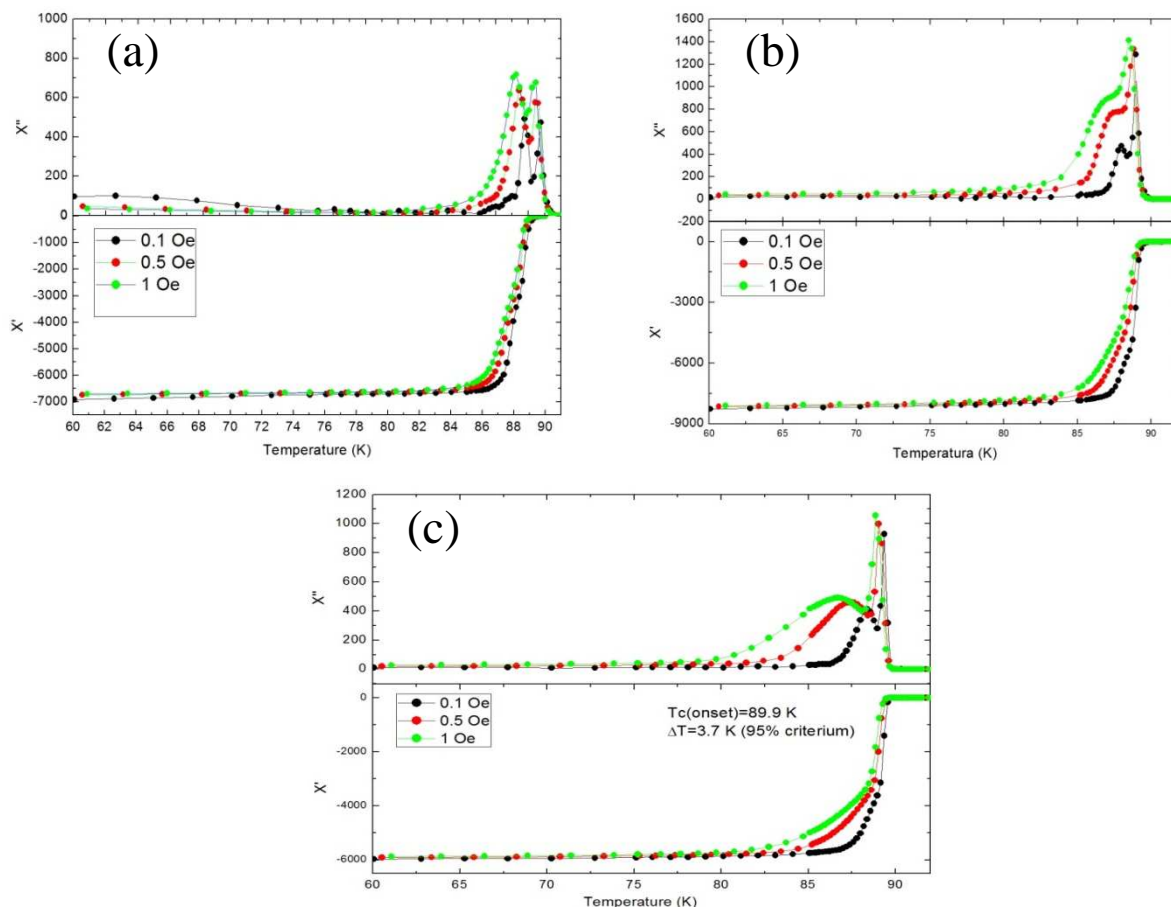


Figura 4.85 Dependența de temperatura a părții reale și imaginare a susceptibilității magnetice AC pentru diferite valori ale amplitudinii câmpului magnetic aplicat la diferite tratamente termice (a) o singură etapă cu viteza de încălzire 25 °C/min; (b) o singură etapă palier la 600 °C_40 min; (c) în două etape (piroliză și cristalizare)-20%TEA

Din măsurătorile de susceptibilitate s-a determinat temperatura critică și lărgimea tranziției la starea supraconductoare (ΔT_c). Valorile obținute sunt prezentate în figura 4.86. Pentru toate cele trei tratamente termice aplicate s-a obținut o temperatura critică de tranziție la starea supraconductoare în jur de 90K. Lărgimea tranziției la faza supraconductoare (ΔT_c) depinde de tratamentul termic aplicat. Pentru filmele tratate în două etape (piroliză și cristalizare) s-a obținut $\Delta T_c = 3.5K$, iar pentru filmele tratate într-o singură etapă și cu un palier la 600 °C timp de 40 min $\Delta T_c = 4.2K$, respectiv 4.5K.

La un conținut de 12% TEA și aplicând un tratament termic cu palier la 600 °C timp de 40 min s-a obținut o temperatura critică de 90.8 K și o lărgime a tranziției la starea supraconductoare de 2.5K.

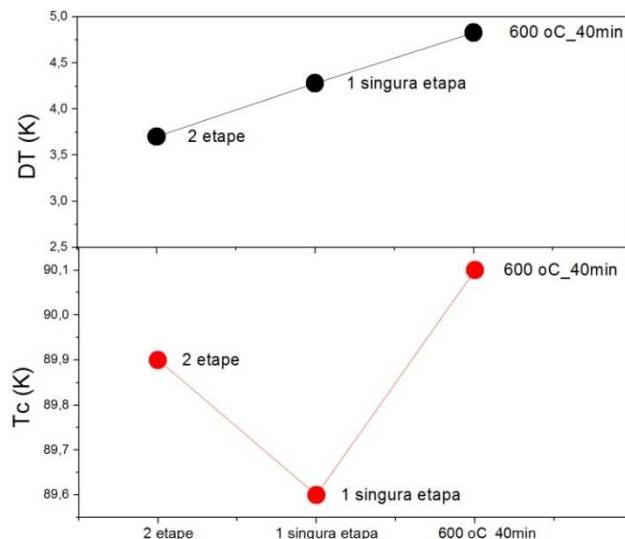


Figura 4.86 Determinarea T_c și ΔT_c din măsuratori de susceptibilitate în funcție de tratamentul termic aplicat

Comparând rezultatele obținute prin cele două metode de analiza magnetică: SQUID și măsuratori de susceptibilitate (Fig. 4.87), s-a observat că cea din urma aproximează mult mai exact densitatea curentului critic a filmelor epitaxiale de YBCO.

Pe baza măsurătorilor de susceptibilitate s-au determinat două densități de curent critic: un J_c corespunzător fazelor neomogene din film (temperatura peak-lui cea mai joasă din partea imaginară) și un J_c corespunzătoare fazelor omogene (temperatura cea mai mare a peak-ului din χ'') (Fig. 4.88). După cum se poate observa din figura, curentul critic măsurat prin SQUID corespunde unui J_c mare determinat din măsurători de susceptibilitate.

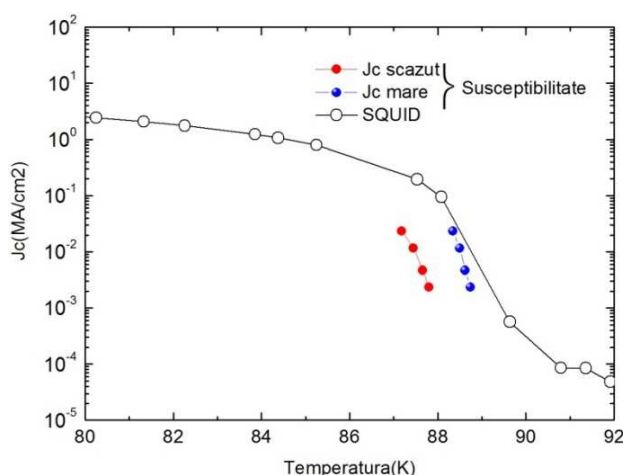


Figura 4.87 Dependența densității de curent critic în funcție de temperatura, stabilite prin măsurători magnetice de SQUID și susceptibilitate

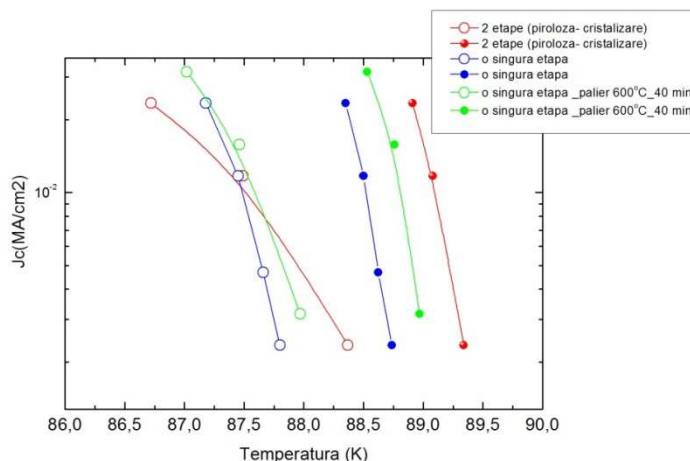


Figura 4.88 Dependenta densității de curent critic de temperatura (86-90K) (cerc gol corespunde la J_c mic, cerc plin corespunde la J_c mare) din măsurători de susceptibilitate

Valorile obținute pentru densitatea de curent critic (J_c) din măsurători de susceptibilitate sunt prezentate în tabelul 4.11. Valorile cele mai mari ale curentului critic J_c au fost obținute pentru filmele tratate termic într-o singură etapă cu un palier de 40 min.

Tabelul 4.11 Valorile J_c din măsurători de susceptibilitate magnetică

Oe	Tratament termic	Tpeak		J_c (A/m ²)
0,1	Două etape	88,37	89,34	2,34396E7
0,5		87,49	89,08	1,17198E8
1		86,72	88,91	2,34396E8
0,1	O singură etapă	87,8	88,73	2,34396E7
0,5		87,45	88,5	1,17198E8
1		87,18	88,35	2,34396E8
0,1	O singură etapă cu palier de 600 °C_40 min	87,97	88,97	3,15532E7
0,5		87,46	88,76	1,57766E8
1		87,02	88,53	3,15532E8

4.4 Concluzii

În acest capitol s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor de YBCO epitaxiale utilizând metoda depunerii chimice din soluție CSD (Chemical Solution Deposition), folosind ca și substanțe inițiale acetatul de ytriu și cupru și trifluoroacetatul de bariu. S-au utilizat două metode de preparare a soluției precursorare (acida și neutra), în ambele cazuri conținutul de fluor este redus cu 70% față de metoda YBCO-TFA.

Cinetica procesului de descompunere a pulberii precursorare a fost investigată prin studii de analiza termică TG-DTA, spectrometrie de masă, spectroscopie IR și difracție de raze X

atât pentru precursorii individuali, cât și pentru soluția de depunere pentru YBCO-Prop și YBCO-TEA. S-a determinat mecanismul de descompunere a fiecărui precursor individual în vederea stabilirii rolului acestora în descompunerea soluției precursore. Structura cristalină a precursorilor a fost determinată prin modelare din măsurători FT-IR și prin difracție de raze X pe monocristalele obținute. Informațiile obținute sunt necesare pentru elucidarea mecanismului de transformare a soluției în film. S-a urmărit evoluția îmbatrînirii soluției precursore prin măsurători de RMN și FTIR pentru asigurarea unei reproductibilități mari în scopul transpunerii tehnologiei la scară industrială.

S-au definit etapele de conversie la piroliză a soluției precursore în filmul epitaxial de YBCO prin caracterizarea pulberii și a filmelor răcite brusc de la diferite temperaturi.

Filmele epitaxiale astfel obținute au fost caracterizate structural (difracție de raze X-XRD), morfologic (microscopie optică și Microscopie Electronica de Baleiaj-SEM), electric și magnetic (SQUID și susceptibilitate magnetică). Grosimea filmelor s-a măsurat prin microscopie electronică în transmisie în cazul filmelor YBCO-Prop și prin profilometrie pentru filmele obținute YBCO-TEA. S-au obținut grosimi de 580 nm pentru filmele YBCO-Prop, iar pentru YBCO-TEA valori cuprinse între 260-340 nm.

Tratamentul termic s-a optimizat în vederea reducerii timpului acestuia prin tratarea termică a filmelor într-o singură etapă.

Analizele structurale au indicat faptul că filmele epitaxiale de YBCO astfel obținute au un nivel ridicat de epitaxie ($FWHM=0,2^\circ$), proprietăți electrice și morfologice adecvate pentru utilizarea lor la confecționarea cablurilor supraconductoare de temperatură înaltă. Pentru filmele de YBCO obținute s-a obținut o temperatură critică de tranziție la faza supraconductoare în jur de 90 K și o densitate de curent critic în intervalul $J_c = 1.5 - 2.4 \text{ MA/cm}^2$, ceea ce demonstrează că filmele au bune proprietăți supracoductoare de transport.

Bibliografie

- [1] J. C. G. González, "Coated conductors and chemical solution growth of YBCO film: a micro-raman spectroscopy study," Universitatea din Barcelona- teza de doctorat, 2005.
- [2] M. Wu, J. Ashburn și C. Torng, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58(9), pp. 908-910,1987.
- [3] P. Barboux, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull și B. G. Bagley, *J.Appl.Phys.*, vol. 63, pp. 2725-2729,1988.
- [4] G. E. Moore și H. W. Allison, "Thermionic Emission of Thin Films of Alkaline Earth Oxide Deposited by Evaporation," *Phys. Rev.*, vol. 77, pp. 246-257,1950.
- [5] T. Kumagai și si alti, "Thin Films by the Dipping-Pyrolysis Process Using Organic Acid Salts," *Chemistry Letters*, vol. 8, pp. 1645-1646,1987.
- [6] N. Roma, S. Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J. M. Moreto, A. Pomar, T. Puig și X. Obradors, "Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 521-527,2006.
- [7] A. Malecki, J.Oblankowski și S. Labus, "The role of BaCO₃ in high-temperature synthesis of electronic materials," *Mater. Res. Bull.*, vol. 30(6), p. 731,1995.
- [8] S.Hirano, T.Hayashi și M.Miura, "Preparation of BYCO thin films with preferred orientation through an organometallic route," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73(4), p. 885,1990.
- [9] M. Mosiadz, K. L. Juda, S. C. Hopkins, J. Soloduchó și B. A. Glowacki, "An in-depth in situ IR study of the thermal decomposition of barium trifluoroacetate hydrate " *Therm. Acta*, vol. 513, pp. 33-37 2011.
- [10] M. Yoshizumi, I. Seleznev și M. J. Cima, "Reactions of oxyfluoride precursors for the preparation of barium yttrium cuprate films " *Physica C: Superconductivity*, vol. 403, pp. 191-199 2004.
- [11] A. H. Ronald și K. Biemann, "Mechanism of ketonic decarboxylation. Pyrolysis of calcium decanoate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, pp. 5772-5777,1972.
- [12] G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX," *Acta Cryst.*, vol. A64, pp. 112-122,2008.
- [13] J.Gázquez, F. Sandiumenge, M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors și C. Ballesteros, "Precursor Evolution and Nucleation Mechanism of YBa₂Cu₃O_x Films by TFA Metal–Organic Decomposition," *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 6211-6219,2006.
- [14] A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J. A. Real, J. Faus și X. Solans, "Two different (oxalato)(bipyridine)copper(II) complexes in one single crystal," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 3209-3216,1992.

- [15] J.L.Ahlich, A. R. Fraser și J. D. Russell, "Interaction of long order: K ammonia with vermiculite," *IClay Miner*, vol. 9, pp. 263-273.,1972.
- [16] M. Nasui, R. B. Mos, T. P. Jr., M. S. Gabor, R. A. Varga, L. Ciontea și T. Petrisor, "Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a new copper propionate $[Cu(CH_3CH_2COO)_2] \cdot 2H_2O$ " *J. of Anal. Appl. Pyrol.*, vol. doi:10.1016/j.jaap.2011.08.005 2011.
- [17] T. Dawley, P. G. Clem, M. P. Siegal și D. L. Overmyer, "High J_c $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films via rapid, low pO_2 pyrolysis," *Journal of Materials Research* vol. 16, pp. 13-16,2001.
- [18] A.Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman și B. W. Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, p. 2077,1988.
- [19] A. Armenio, A. Augieri, L. Ciontea, G. Contini, I. Davoli, V. Galluzzi, A. Mancini, A. Rufoloni, T. Petrisor, A. Vannozzi și G. Celentano, "Characterization of epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films deposited by metal propionate precursor solution," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 21, p. 7,2008.
- [20] A.Gupta, R. Jagannathan, E.I.Cooper, E. A. Giess, J. L. Landman și B.W.Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors," *Applied Physics Letters*, vol. 52, pp. 2077 - 2079,1988
- [21] B. Batlogg, R.J. Cava, C.H. Chen, G. Kouroukis, W. Weber și A. Jarayama, "Bulk superconductivity at 60 K in oxygen-deficient $Ba_2YCu_3O_{7-d}$ and oxygen isotope effect in $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$," *Novel Superconductivity-Plenum press*, pp. 653-657,1987.
- [22] A. S. Plaziak, C. Zeng și C. E. Costello, "Mass spectrometric behaviour of $M(acac)_3$, complexes (M=Y, La, Ce,) in triethanolamine upon negative liquid secondary ion mass spectrometry," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 184, pp. 229-233,1991.
- [23] T. T.Thuy, S. Hoste, G. G. Herman, K. De Buysser, P. Lommens, J. Feys, D. Vandeput și I. V. Driessche, "Sol-gel chemistry of an aqueous precursor solution for YBCO thin films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 52, pp. 124-133,2009.
- [24] K. H. Whitmire, J. C. Hutchison, A. Gardberg și C. Edwards, "Triethanolamine complexes of copper," *Inorganica Chimica Acta* vol. 294, pp. 153-162,1999.
- [25] J. R. Savage și A. D.Dinsmore, "Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization," *Phys. Rev.Lett.*, vol. 102,198302,2009.
- [26] R. M. Escovar, J. H. Thurston, T. Ould-Ely, A. Kumar și K. H. Whitmire, "Synthesis and Characterization of New Mono-, Di-, and Trinuclear Copper(II) Triethanolamine-Carboxylate Complexes," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, pp. 2867-2876, 2005.
- [27] M. Gibert, "Self-assembled strain-induced oxide nanostructures grown by chemical solutions-teza de doctorat," Barcelona, 2009.

- [28] N.Roma, S.Morlens, S. Ricart, K Zalamova, J.M.Moreto, A. Pomar, T. Puig și X. Obradors, "Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 19, pp. 521-527,2006.
- [29] B. V. Crist, "Advanced Peak-Fitting of Monochromatic XPS Spectra," *Journal of Surface Analysis*, vol. 4, pp. 215-222,1998.
- [30] C.P.Bean, "Magnetization of Hard Superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 8, p. 250,1962.
- [31] K Zalamova, A Pomar, A Palau, T. Puig și X. Obradors, "Intermediate phase evolution in YBCO thin films grown by the TFA process," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 23 014012, p. (11), 2010
- [32] A. Llordes, K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M. K. V. Bael și X. Obradors, "Evolution of Metal-Trifluoroacetate Precursors in the Thermal Decomposition toward High-Performance YBa₂Cu₃O₇ Superconducting Films," *Chem. Mater.*, vol. 22 (5), pp. 1686-1694,2010.
- [33] I. G. Deac, "Studiul comportarii magnetice si electrice a unor sisteme oxidice cu elemente de tranzitie,," Cluj-Napoca - teza de doctorat, 1999.

Capitolul 5

Obținerea și caracterizarea arhitecturilor supraconductoare prin metode chimice

5.1 Introducere

Pentru a putea reduce costurile de producție ale benzilor supraconductoare de generația a doua este necesară dezvoltarea unor tehnici noi și mai ieftine de depunere a straturilor tampon și a stratului supraconductor. Metodele fizice de depunere, deși produc filme de calitate foarte bună, nu sunt o soluție viabilă pentru producerea cablurilor supraconductoare datorită dificultăților ce apar în trecerea din faza de laborator la producția la scară industrială a acestora [1-3]. În schimb, metodele chimice pot fi ușor transpuse la scară industrială deoarece echipamentul necesar nu este complicat și costurile nu sunt mari.

În ultimul timp s-a încercat obținerea arhitecturilor supraconductoare folosind un singur strat tampon [4-7]. Este de dorit ca arhitecturile supraconductoare să ajute la fabricarea de cabluri supraconductoare cu lungimi mari, cu proprietăți electrice bune la costuri relativ scăzute [8]. Utilizarea exclusivă a metodelor chimice oferă aceste avantaje.

5.2 Obținerea arhitecturii STO/LSMO/YBCO prin metode chimice

Această arhitectură a fost studiată datorită faptului că LSMO prezintă o bună compatibilitate structurală cu YBCO, ceea ce asigură premisele creșterii lui epitaxiale. Avantajul LSMO față de BaZrO_3 se datorează conducției metalice la temperatura camerei, astfel încât ca și strat tampon conductor poate prelua curenții care ar apărea în zonele normale ale YBCO, fără a altera semnificativ transportul curentului electric.

În capitolul III al prezentei teze s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor oxidice epitaxiale de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) utilizând metoda CSD (Chemical Solution Deposition), a depunerii chimice din soluție.

După ce s-au studiat și caracterizat (structural și morfologic) filmele epitaxiale YBCO/STO din arhitectura simplificată (Cap. IV), s-a investigat posibilitatea transferului de textura și morfologie substrat – film epitaxial de LSMO – film epitaxial de YBCO.

În acest capitol s-a realizat arhitectura STO/LSMO/YBCO prin metode chimice prezentată în figura 5.1. Creșterea filmelor epitaxiale de LSMO și YBCO s-a realizat pornind de la soluțiile precursorare preparate conform descrierii din capitolul III și capitolul IV.

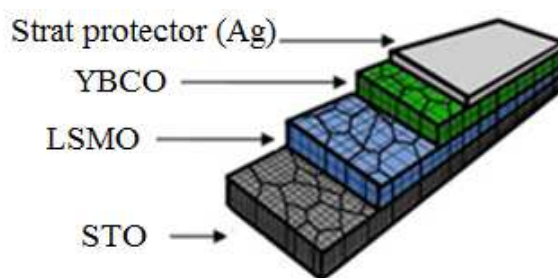


Figura 5.1 Arhitectura supraconductoare propusă spre realizare

Filmele s-au depus prin centrifugare pe substraturi monocristaline de STO orientate (001). Stratul tampon de LSMO s-a tratat termic la temperatura de 1100 °C în aer. Pentru depunerea filmului supraconductor de YBCO s-a utilizat soluția precursorare YBCO-Prop. După depunere, filmul precursor de YBCO a fost tratat termic în două etape: piroliză și cristalizare. Temperatura maximă de cristalizare a fost de 850 °C. Filmele au fost răcite până la temperatura de 450 °C, iar de la această temperatură a fost introdus oxigenul necesar stabilizării fazei ortorombice supraconductoare (Tab.5.1).

Tabelul 5.1 Condițiile de depunere și tratament termic a filmelor din arhitectura STO/LSMO/YBCO

Substrat	LSMO	YBCO
STO	Soluția precursorare: $\text{La}(\text{Prop})_3$ $\text{Mn}(\text{Prop})_3$ $\text{Sr}(\text{Prop})_2$	Soluția precursorare: $\text{Y}(\text{Prop})_3$ $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ $\text{Cu}(\text{Prop})_2$
	Metoda de depunere: centrifugare	Metoda de depunere: centrifugare
	Tratament termic: $T_{\text{max.}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$	Tratament termic: Piroliză $T_{\text{max.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ (oxigen umidificat)
	Atmosfera: aer	Cristalizare: $T_{\text{max.}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ (azot și oxigen)

Creșterea epitaxială a filmului supraconductor de YBCO este posibilă deoarece diferența dintre parametrii reticulari al LSMO și YBCO este de -1.94%. Tensiunea indusă de filmul de LSMO asupra filmului de YBCO este de compresie în plan (Fig. 5.2). Tensiunea indusă de substrat asupra filmului de LSMO este de întindere deoarece diferența dintre parametrii reticulari este de 3.96%.

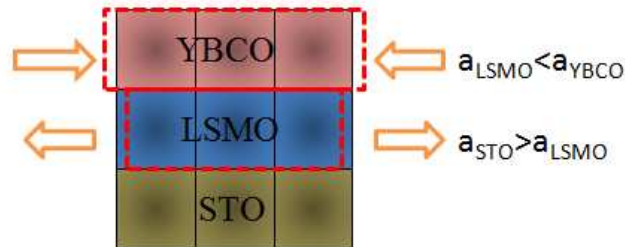


Figura 5.2 Tensiunile care pot apărea în arhitectura multistrat datorită diferenței parametrilor de rețea (linia roșie punctată reprezintă parametrii teoretici ai filmelor)

5.2.1 Caracterizarea preliminară a arhitecturii STO/LSMO/YBCO

5.2.1.1 Caracterizarea structurală și morfologică

Din punct de vedere structural măsurătorile θ - 2θ (Fig. 5.3) demonstrează ca ambele filme au crescut epitaxial pe substratul de STO (001), relația de epitaxie fiind de forma $[001]_{\text{STO}} \parallel [001]_{\text{LSMO}} \parallel [001]_{\text{YBCO}}$. Din figura 5.3(b) se pot observa maximele (002) LSMO, (006) YBCO și maximul (200) YBCO, ceea ce indică o creștere epitaxială a stratului tampon și a stratului supraconductor de YBCO.

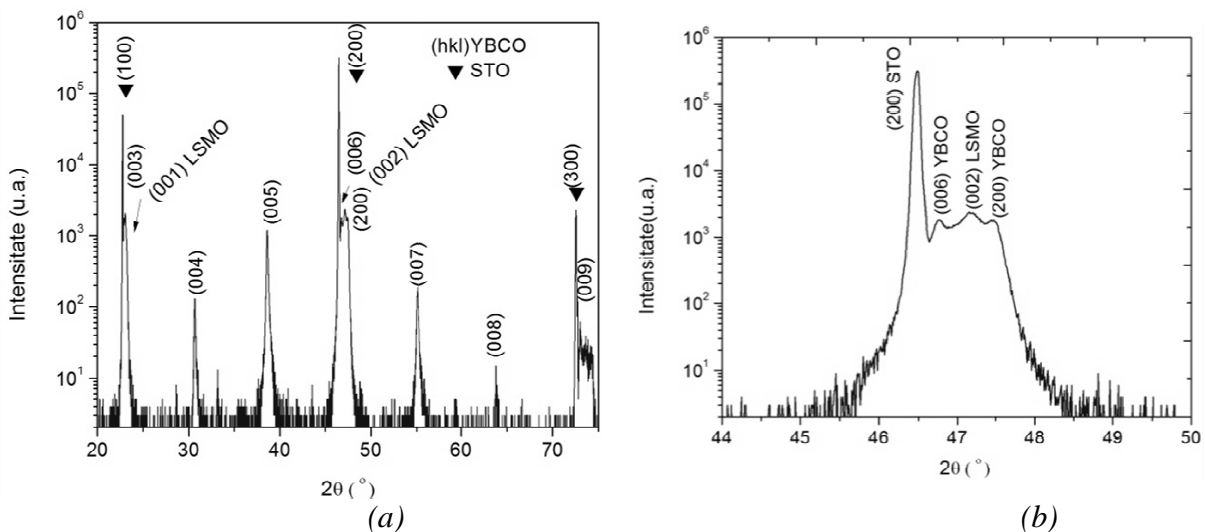


Figura 5.3 Difractograma de raze X a arhitecturii STO/LSMO/YBCO (a), θ - 2θ în intervalul 44-50° (b)

Prezența maximelor (h00) YBCO în difractograma de raze X indică faptul ca filmele depuse au un grad de orientare avansat și doar o mică fracție a cristalitelor sunt orientate după axa a .

Scanările în ω (Fig. 5.4) relevă o textura în afara planului, iar lățimea la semiînălțime (Full Width at Half Maximum- FWHM) este de $0,33^\circ$, $0,23^\circ$ și $0,03^\circ$ pentru peak-urile (005)YBCO, (200) LSMO, respectiv (200) STO.

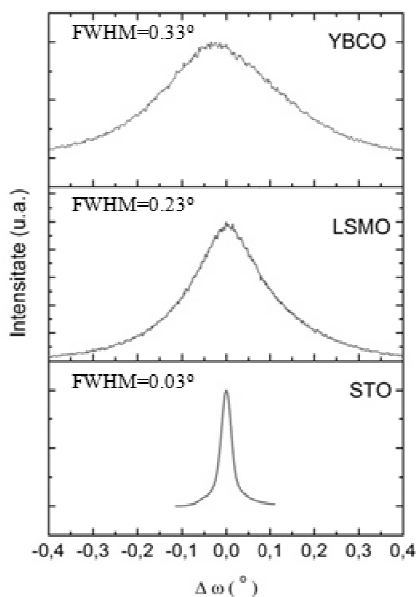


Figura 5.4 Scanarea în ω prin peak-urile (200) STO, (200) LSMO și (005)YBCO

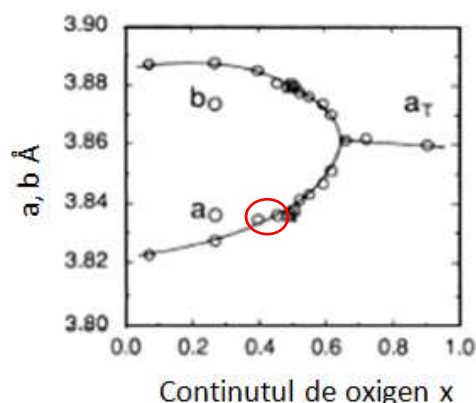


Figura 5.5 Parametrii reticulari în funcție de conținutul de oxigen (cercul roșu reprezintă valoarea parametrului a calculată)[9]

Valorile FWHM pentru filmele depuse sunt foarte apropiate, ceea ce indică un grad de epitaxie avansat, atât pentru filmul de LSMO cât și pentru filmul de YBCO.

Parametrul reticular c' a fost determinat din poziția peak-ului corespunzător planului (007)YBCO (Fig.5.3b), obținându-se valoarea de $c = 11.65 \text{ \AA}$, iar din poziția maximului (200) YBCO s-a calculat parametrul a' și s-a obținut valoarea de 3.827 \AA . Pentru valoarea parametrului a' de 3.827 \AA s-a determinat $x = 0.3$ (Fig. 5.5) din $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, ceea ce înseamnă o nestoechiometrie a oxigenului $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$.

Caracterizarea morfologică

Morfologia filmului de YBCO a fost studiată prin microscopie de forță atomică (AFM). Imaginile din în figura 5.6 indică prezența unor cristalite alungite pe suprafață. Aceste cristalite alungite pot fi atribuite contribuției axei „ a ” a cristalitelor cu axa a perpendiculară

pe substrat. Din imaginile astfel obținute se poate observa că suprafața prezintă o porozitate scăzută, iar gradul de coalescență este ridicat. Prezența porilor se datorează modului de creștere cu axa „a” perpendiculară pe substrat a filmelor de YBCO. Acest fapt a fost pus în evidență la creșterea filmelor epitaxiale de YBCO-Prop în capitolul 4.

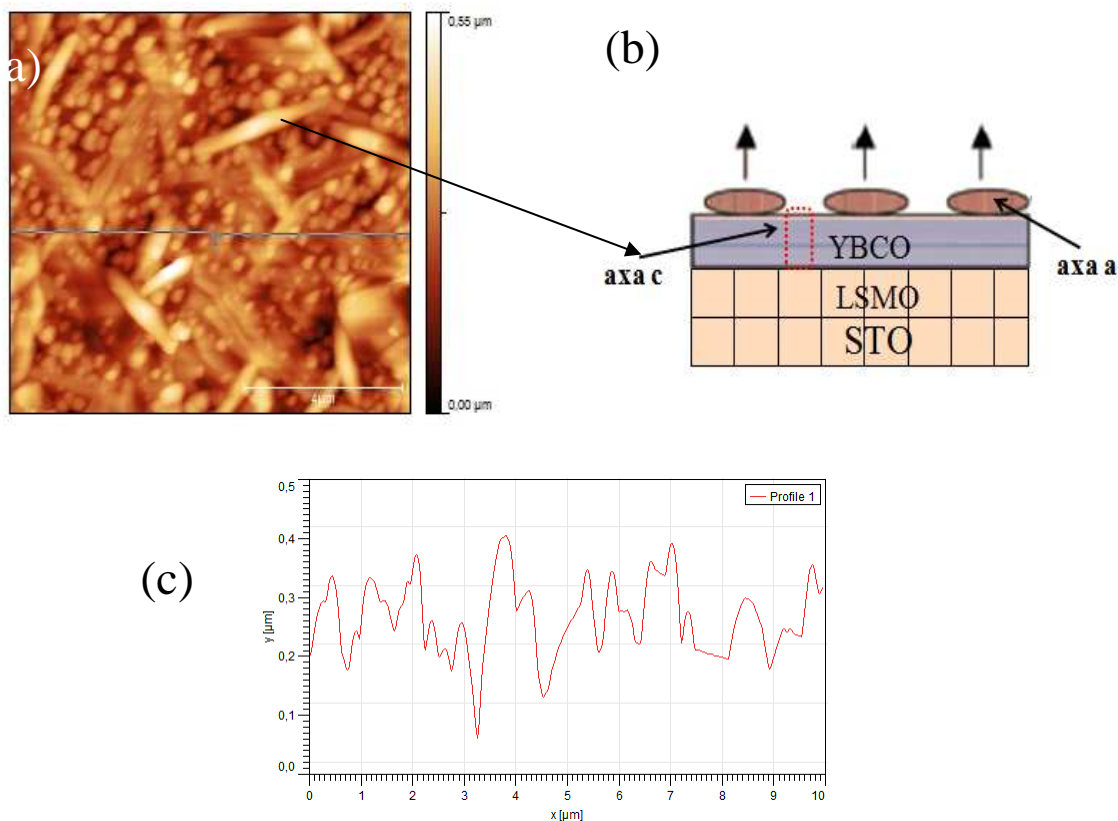


Figura 5.6 (a) Imaginile AFM pentru filmul de YBCO depus pe STO/LSMO; (b)reprezentarea schematică a modului de creștere; (c) profilul imaginii AFM

În urma analizei imaginilor AFM a fost calculată o valoare a rugozității medii pătratice de 40 nm, precum și o valoare de 200-250 nm pentru distanța peak-to-valley (distanța dintre cel mai înalt și, respectiv, cel mai jos punct din cadrul unei linii analizate), reprezentată în figura 5.4 (b), ceea ce indică o cristalizare avansată prin creșterea orientată cristalitelor pe suprafața filmelor.

5.2.1.2 Caracterizarea electrică

Dependența de temperatură a rezistenței electrice $R(T)$ a fost determinată prin metoda celor patru contacte în intervalul de temperatură 77K - 300K și este prezentată în figura 5.7(a).

Filmele prezintă o comportare liniară a rezistenței în stare normală cu raportul $R(300)/R(100)$ de aproximativ 3, ceea ce sugerează că filmul posedă un grad de orientare cu axa „c” perpendiculară pe substrat, dar până la temperatura de 80K rezistența nu ajunge la zero. Sub această temperatură este posibil ca filmul de YBCO să atingă starea supraconductoare. Pe baza valorii obținute pentru $x=0.3$ din spectrul de difracție de raze X, literatura de specialitate prevede o temperatură critică de tranziție la faza supraconductoare de 75 K (Fig. 5.7b) [9].

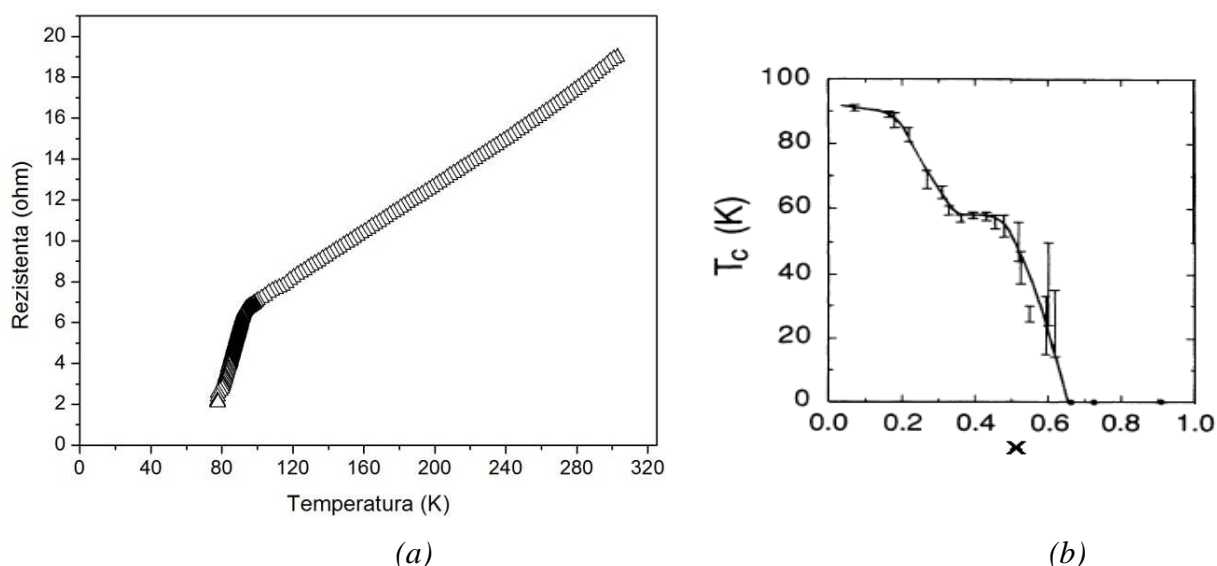


Figura 5.7 (a) Dependența de temperatura a rezistenței electrice pentru arhitectura STO/LSMO/YBCO; (b) variația T_c de conținutul x [9]

Această comportare poate fi corelată cu existența zonelor cu slabă coalescență în apropierea interfeței dintre LSMO și YBCO, precum și a modului de creștere a filmelor. O altă ipoteză pentru această comportare ar putea fi difuzia ionilor metalici din LSMO în filmul de YBCO. Pentru demonstrarea acestor ipoteze sunt necesare studii suplimentare.

Pe de altă parte, prezența cristalitelor orientate după axa a , pusă în evidență prin difracția de raze X, determină deteriorarea proprietăților electrice ale filmelor supraconductoare de YBCO.

Pentru a îmbunătăți coalescența dintre filmul de LSMO și YBCO și pentru a demonstra eficiența utilizării LSMO ca și unic strat tampon, pe template-ul constituit din substrat și LSMO depus chimic s-a depus YBCO prin metode fizice (Pulsed Laser Deposition - PLD). Depunerea s-a realizat în centrul ENEA-Italia. După cum se poate observa din figura 5.8, tranziția la starea supraconductoare are loc la temperatura de 91 K.

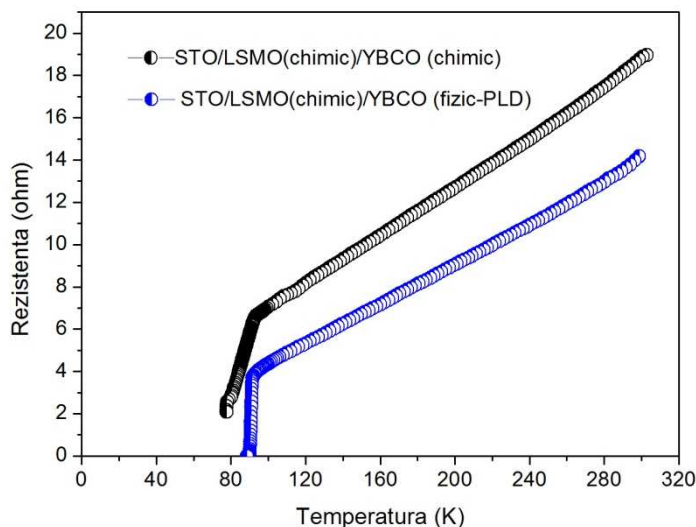


Figura 5.8 Dependența de temperatura a rezistenței electrice pentru arhitectura STO/LSMO/YBCO obținută prin metode chimice și metode hibride (chimic și PLD)

5.3 Concluzii

S-a demonstrat posibilitatea creșterii epitaxiale a filmului supraconductor de YBCO pe stratul tampon de LSMO, esențială pentru obținerea arhitecturii multistrat. Filmele epitaxiale din arhitectura astfel obținută au fost caracterizate structural (difracție de raze X), morfologic (microscopie de forță atomică) și electric (R vs. T).

Temperatura critică de tranziție la starea supraconductoare a arhitecturii STO/LSMO/YBCO obținută prin metode chimice este în jur de 75 K, iar pentru arhitectura obținută prin metode hibride (chimice și fizice) s-a obținut o temperatură critică de tranziție la starea supraconductoare de 91K.

Realizarea stratului tampon constiuie o etapă importantă în vederea creșterii structurilor supraconductoare multistrat. Rolul acestuia este de a adapta nepotrivirea reticulară dintre substrat și filmul de YBCO, precum și de a asigura planeitatea în vederea obținerii unei creșteri epitaxiale de bună calitate.

Bibliografie

- [1] A. Ibi, H. Iwai, K. Takahashi, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada și Y. Shiohara, "Investigations of thick YBCO coated conductor with high critical current using IBAD-PLD method," *Phys. C* vol. 426-431, pp. 910-914, 2005.
- [2] T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, A. Ibi, Y. Yamada, T. Izumi și Y. Shiohara, "Continuous fabrication of self-epitaxial PLD-CeO₂ cap layer on IBAD tape for YBCO coated conductors," *Phys. C* vol. 426-431, pp. 904-909, 2005.
- [3] K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa și K. Endo, "Relationship between composition and surface morphology in YBCO films deposited by large-area PLD," *Phys. C* vol. 412-414, pp. 1286-1290, 2004.
- [4] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Molina, O. Eibl, L. Schultz și B. Holzapfel, "Growth of thick chemical solution derived pyrochlore La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors," *Thin Solid Films* vol. 516, pp. 2099-2108, 2008.
- [5] A. Hassini, A. Pomar, C. Moreno, A. Ruyter, N. Roma, T. Puig și X. Obradors, "Conducting La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-superconducting YBa₂Cu₃O₇ epitaxial bilayers grown by chemical solution deposition," *Phys. C* vol. 460-462, pp. 1357-1358, 2007.
- [6] A. Hassini, A. Pomar, J. Gutierrez, M. Coll, N. Roma, C. Moreno, A. Ruyter, T. Puig și X. Obradors, "Atomically flat MOD La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ buffer layers for high critical current YBa₂Cu₃O₇ TFA films," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 200, pp. S230-S238, 2007.
- [7] A. K. Jha, N. Kharea și R. Pinto, "Enhanced critical current density in YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film deposited on La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ decorated SrTiO₃ substrates " *Phys. C: Supercond.*, vol. doi:10.1016/j.physc.2011.05.147, 2011.
- [8] K. Kim, M. Paranthaman, D. P. Norton, T. Aytug, C. Cantoni, A. A. Gapud, A. Goyal și D. K. Christen, "A perspective on conducting oxide buffers for Cu-based YBCO-coated conductors," *Supercond. Sci. Technol.* , vol. 19, pp. R23-R29, 2006.
- [9] B. Batlogg, R.J. Cava, C.H. Chen, G. Kouroukis, W. Weber și A. Jarayama, "Bulk superconductivity at 60 K in oxygen-deficient Ba₂YCu₃O_{7-d} and oxygen isotope effect in La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄," *Novel Superconductivity-Plenum press*, pp. 653-657, 1987.

Concluzii generale și perspective

Prezenta teză prezintă rezultatele cercetărilor interpretate pentru obținerea, prin metode chimice, a filmelor epitaxiale de LSMO și de YBCO. Studiul demonstrează posibilitatea realizării stratului tampon (LSMO) și a filmului supraconductor la costuri mici de producție prin folosirea metodelor de depunere chimică din soluție. În plus, s-a încercat reducerea etapelor de obținere a arhitecturilor supraconductoare prin reducerea numărului de straturi tampon, folosind un singur strat tampon conductor.

Scopul lucrării este de a demonstra faptul că se poate obține epitaxie din soluție în urma aplicării unui tratament termic adecvat, atât pentru filmelor oxidice de LSMO cu rol de strat tampon, cât și pentru filmele supraconductoare de YBCO în vederea realizării de arhitecturi supraconductoare.

În prezenta teză s-au realizat cele două obiective propuse:

- obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de LSMO pe substraturi monocristaline de STO;
- obținerea și caracterizarea filmelor epitaxiale de YBCO pe substraturi monocristaline de STO și LAO.

Pentru prepararea soluțiilor de depunere s-au folosit ca și reactivi acetilacetați, acetați și trifluoroacetați ai metalelor corespunzătoare dizolvați în metanol, iar ca și agenți de chelatare s-au utilizat acid propionic sau trietanolamină.

Pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO s-au utilizat două metode de preparare a soluției precursoră (acidă și neutră), în ambele cazuri conținutul de fluor este redus cu 70% față de metoda YBCO-TFA.

Pentru a obține filme epitaxiale de bună calitate și pentru asigurarea reproductibilității s-au considerat următoarele aspecte:

- soluțiile precursoare pentru obținerea filmelor de LSMO și de YBCO au fost caracterizate (reologic, FT-IR, RMN) în vederea realizării unei bune reproductibilități și posibilitatea transpunerii la scară pilot;
- precursorii individuali și pulberile precursoare s-au caracterizat prin analize termice (TG-DTA cuplate cu MS), FT-IR, RX pentru a stabili procesul de formare a filmului epitaxial;
- s-a stabilit mecanismul de descompunerea a fiecărui precursor și s-a identificat natura lui. În cazul precursorului de lantan (utilizat la obținerea filmelor de LSMO) și a precursorului de cupru (utilizat la obținerea filmelor de YBCO), natura chimică a complexului nou format a fost confirmată și prin creșterea și investigarea monocristalelor corespunzătoare. Monocristalele obținute au fost acceptate și indexate în baza de date *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* ca și complecși noi. Pentru ceilalți precursori s-au propus prin modelare structuri posibile pe baza analizelor în infraroșu (FT-IR), corelate cu informațiile furnizate de analizele termice;
- pe baza spectrelor de vibrație FT-IR s-a modelat structura monocristalelor de $\text{La}(\text{Prop})_3$, $\text{Y}(\text{Prop})_3$, $\text{Cu}(\text{Prop})_2$ cu ajutorul programului de simulare SPARTAN. Rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu cele obținute experimental prin difracție de raze X pe monocristale;
- s-a stabilit tratamentul termic optim (temperatura, atmosferă, viteză de creștere) în vederea obținerii filmelor epitaxiale de LSMO și YBCO;
- s-au definit etapele de conversie la piroliză a soluției precursoare în filmul epitaxial de YBCO prin caracterizarea pulberii și a filmelor răcite brusc de la diferite temperaturi;
- filmele epitaxiale au fost caracterizate structural (difracție de raze X- XRD), morfologic (microscopie optica, AFM, SEM și TEM), electric (R vs. T) și magnetic (SQUID și susceptibilitate magnetică). Pentru filmele de LSMO s-a obținut o temperatura Curie de 340 K, iar pentru filmele de YBCO s-a obținut o temperatura critică de tranziție la starea supraconductoare în jur de 91 K și un curent critic cuprins între 1.4-2.2 MA/cm²;
- grosimea filmelor s-a determinat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), microscopie electronică de transmisie (TEM) și profilometrie. S-au obținut grosimi cuprinse în intervalul 300-600 nm, în funcție de concentrația soluției precursoare și conținutul agentului de chelatizare;

- s-a demonstrat posibilitatea creșterii epitaxiale a filmului supraconductor de YBCO pe filmul tampon de LSMO, aspect deosebit de important pentru obținerea arhitecturilor multistrat.

Rezultatele au indicat faptul că filmele astfel obținute prezintă un nivel ridicat de epitaxie și proprietăți morfologice și electrice adecvate pentru utilizarea lor la obținerea arhitecturilor supraconductoare pe bază de YBCO.

Contribuții originale:

- s-au utilizat metode noi de sinteză pentru prepararea soluțiilor precursore necesare pentru obținerea filmelor de LSMO și YBCO. Soluțiile precursore de YBCO-Prop și YBCO-TEA au un conținut redus de fluor până la 70% față de metoda YBCO-TFA.
- s-au efectuat studii cu privire la stabilitatea soluțiilor precursore pentru a asigura o bună reproductibilitate; stabilitatea lor este de minim 4 luni.
- s-a stabilit mecanismul de descompunere a fiecărui precursor, a pulberii precursore și conversia în filmul epitaxial;
- din soluțiile precursore s-au obținut monocristale acceptate și indexate în baza de date *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* ca și complecși noi;
- s-au pregătit și caracterizat morfologic (AFM) substraturile monocristaline pentru obținerea unei suprafețe optime pentru depunere;
- s-a stabilit tratamentul optim pentru realizarea filmelor epitaxiale de LSMO;
- s-a optimizat tratamentul termic pentru obținerea filmelor epitaxiale de YBCO în vederea realizării lui într-o singură etapă.

Perspective

Pe viitor se are în vedere continuarea și rafinarea realizării arhitecturilor supraconductoare pe bază de YBCO printr-un studiu aprofundat al interfeței dintre LSMO și YBCO folosind metode specifice de caracterizare.

Optimizarea tratamentului termic pentru realizarea arhitecturii de STO/LSMO/YBCO în vederea creșterii temperaturii critice de tranziție la starea supraconductoare și scurtarea duratei acestuia.

Transpunerea arhitecturii LSMO/YBCO pe substraturi metalice texturate, caracterizarea și optimizarea acestora, constituie punctul final în vederea producerii de cabluri supraconductoare pentru transportul fără pierderi al curentului electric.

Mulțumiri

Adresez respectuoase mulțumiri doamnei Prof. dr.ing. Lelia Ciontea, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul cu care m-a ghidat pe drumul către formarea mea științifică, pentru competența și permanența îndrumare, pentru sprijinul acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei de doctorat.

De asemenea, doresc să mulțumesc domnului Prof.dr.fiz. Traian Petrișor atât pentru discuțiile utile și încurajările permanente acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat, cât și pentru oportunitatea oferită de a aborda tematica tezei în domeniul materialelor supraconductoare în Centrul de Cercetari în Supraconductibilitate, Sprintronică și Știința Suprafețelor C4S, aflat în subordonarea domniei sale.

Mulțumesc Prof.dr.ing. Ioan Vida-Simiti, Prof.dr.ing. Anca Silvestru, C.P.I.dr. Maria Zaharescu, Membru Academia Română, Prof.dr.fiz. Traian Petrișor pentru onoarea ce mi-au făcut-o acceptând propunerea de a face parte din comisia de susținere a tezei.

Mulțumesc Prof.dr. Tania Ristoiu și C.P.I.dr. Coriolan Tiusan pentru sfaturile și discuțiile pertinente.

Mulțumesc Colectivului de Supraconductibilitate din cadrul Centrului de Cercetare ENEA Frascati-Roma condus de Dr. Giuseppe Celentano, primii colaboratori ai C4S.

Mulțumesc Centrului Național de Difracție de Raze X din cadrul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca-UBB condus de Prof. dr. Cristian Silvestru pentru analizele efectuate.

Mulțumesc Laboratorului de RMN și Catedrei de Fizică și Chimie din cadrul Universității Tehnice, Cluj-Napoca pentru realizarea măsurătorilor de RMN și respectiv IR

Mulțumesc în mod deosebit Prof. dr. Xavier Obradors, Prof. dr. Teresa Puig, Dr. Susagna Ricart și colectivului din Institutul de Știința Materialelor Bellatera, Barcelona-Spania pentru oportunitatea de a efectua stagiul de cercetare de 6 luni în laboratoarele ICMAB sub îndrumarea lor.

Calde mulțumiri kolegei mele de echipă, Bianca Moș. De asemenea, mulțumesc kolegilor de laborator din C4S, Traian Petrișor Jr, Mihai Gabor, Amalia Mesaroș, Robert Pato, Răzvan Miclea și tuturor kolegilor de laborator cu care am colaborat, demonstrând că toți cercetătorii, "oriunde s-ar afla", fac parte dintr-o mare și adevărată echipă.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc familiei mele, care pe parcursul elaborării tezei de doctorat m-a sprijinit din toate punctele de vedere, dând dovadă de multă înțelegere și căldură. Mulțumesc îndeosebi prietenei mele, Livia pentru răbdarea, încrederea și pentru sprijinul necondiționat acordat în toată această perioadă.

Articole publicate ISI

1. M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos , M.S. Gabor , T. Ristoiu , A. Rufoloni, L. Ciontea, T. Petrisor, “*Precursor chemistry for the solution deposition of epitaxial $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$ (LSMO) thin films*”, ***Thin Solid Films*** 518 (2010) 4753–4756.
2. M. Nasui, R. B. Mos, T. Petrisor Jr., M. S. Gabor, R. Varga, L. Ciontea, T. Petrisor, “*Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a new copper propionate $[Cu(CH_3CH_2COO)_2] \cdot 2H_2O$* ”, ***Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*** (2011)-[doi:10.1016/j.jaap.2011.08.005](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.005)
3. L. Ciontea, M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos , M.S. Gabor , R.A. Varga , T. Petrisor, “*Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of $[La_2(CH_3CH_2COO)_6(H_2O)_3]3.5H_2O$ precursor for high-k La_2O_3 thin films deposition*”, ***Materials Research Bulletin*** 45 (2010) 1203–1208.
4. R.B. Mos, M. Nasui, T. Petrisor Jr., M.S. Gabor, R. Varga, L. Ciontea, T. Petrisor, *Synthesis, crystal structure and thermal decomposition study of a new barium acetato-propionate complex*, acceptat spre publicare la revista ***Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*** (2011)-[doi:10.1016/j.jaap.2011.08.007](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.007)
5. R.B. Mos, M.S. Gabor , M. Nasui, T. Petrisor Jr , C. Badea, A Rufoloni, L. Ciontea, T. Petrisor, “*Synthesis of epitaxial $BaZrO_3$ thin films by chemical solution deposition*”, ***Thin Solid Films*** 518 (2010) 4714–4717.
6. L. Ciontea, T. Ristoiu, R.B. Mos, M. Nasui, T. Petrisor Jr., M.S. Gabor, A. Mancini, A. Rufoloni, G. Celentano, T. Petrisor, “*Epitaxial growth of CeO_2 thin film on cube textured NiW substrate using a propionate-based metalorganic deposition (MOD) method*” acceptat spre publicare in revista ***Materials Chemistry and Physics***.
7. T. Ristoiu, T. Petrisor Jr., M. S. Gabor, M. Nasui, B. Mos, L. Ciontea si T. Petrisor, “*Atomic force microscopy study of nanocrystalline ceria thin films*”, ***Journal of Physics***: 182 (2009) 012015 (indexat ISI).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap



Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a new copper propionate $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M. Nasui^a, R.B. Mos^a, T. Petrisor Jr.^a, M.S. Gabor^a, R.A. Varga^b, L. Ciontea^a, T. Petrisor^{a,*}

^a Technical University of Cluj-Napoca, Str. C. Daicovicu 15, Cluj-Napoca, Romania

^b Faculty of Chemistry and Chemical Engineering Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2011

Accepted 11 August 2011

Available online xxx

Keywords:

Propionate
Precursor
Single crystal
Synthesis
Thermal decomposition

ABSTRACT

A new copper propionate complex was synthesised and characterized for application as precursor for CuO based oxide thin films deposition. The FT-IR and X-ray diffraction analyses have revealed the formation of a copper propionate complex $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The crystal and molecular structure of a new copper propionate complex was determined by XRD on the copper propionate single crystal. The copper propionate complex has a binuclear structure, connected by bridging bidentate carboxylates groups and a Cu...Cu bond of 2.6 Å. The thermal decomposition of copper propionate has been investigated by thermal analysis using thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA), differential thermal analysis coupled with quadrupole mass spectrometry-QMS, X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) techniques. TG and XRD data indicate the reduction of Cu(II)–Cu(I,0) during the decomposition of copper propionate.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, precursors based on metal complexes are currently used for the epitaxial growth of high-temperature $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) superconducting thin films and oxide buffer layers for coated conductors application [1–3]. Among them, metal propionates have raised a considerable interest for the low-fluorine chemical solution deposition techniques [4–7]. For a better understanding of the mechanisms controlling the chemical precursor conversion to the final highly textured films, a special attention has been focused on the thermal decomposition study of the Y-, Ba and Cu individual precursors [8–10]. Moreover, the copper propionate precursor is a very promising route to obtain CuO, powder and polycrystalline or epitaxial thin film. Copper oxide (CuO) belongs to the p-type 3d transition metal semiconducting oxide group with a narrow band gap ($E_g = 1.2\text{ eV}$) [12]. Until now CuO has been successfully used as active catalysts for emission control reactions [13], semiconducting and ferromagnetic thin films [14], gas sensors, field-emission emitters, solar cells [15] and lithium electrode materials [16]. CuO has a monoclinic structure with the following lattice parameters $a = 0.4675$, $b = 0.3418$, and $c = 0.5095\text{ nm}$. CuO nanostructures with different dimensionalities, such as nanoparticles, nanoneedles, nanowires, nanowhiskers, nanorods and nanotubes

have been obtained, most of them by chemical solution routes (CSD) and vapor phase processes [17–19]. Moreover, the decomposition of copper propionate with the stepwise cation reduction, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ [11] offers a wide variety of applications and multiple functional properties [20]. The chemical solution deposition (CSD) methods have demonstrated to be very promising routes, due to their low cost, easy control of stoichiometry and high potential for scalability [19–23].

In the present work we present the results on the synthesis and characterization of a new copper propionate complex used as precursor for the fabrication of YBCO coated conductors. The decomposition process of the copper propionate complex to CuO, in the temperature range from room temperature to 700 °C, both in air and nitrogen, is also presented.

For modeling the structure it was used Spartan ES, a powerful molecular modeling software, to build the molecular geometries, measure bond angles and determine vibrational frequencies to generate FT-IR spectra and compare the experimental data.

2. Experimental

2.1. Powder synthesis and single crystal growth

The copper propionate solution was prepared at room temperature starting from commercially available (Alfa Aesar) copper acetate $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), methanol CH_3OH (99.9%), propionic acid $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$ (99.9+%) and ammonia NH_4OH .

* Corresponding author. Tel.: +40 264 202365; fax: +40 264 592055.

E-mail addresses: Mircea.Nasui@chem.utcluj.ro (M. Nasui), Traian.Petrisor@phys.utcluj.ro (T. Petrisor).

The copper acetate was dispersed in methanol, treated with an excess of propionic acid and further neutralized with NH_4OH until the solution became clear. The precursor powder has been obtained by drying the coating solution at 80°C .

Single crystals have grown over a period of 2–3 weeks as a serendipitous consequence of a magnetic field when the as-obtained precursor solution was subjected to nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation time measurements.

2.2. X-ray diffraction on single crystal and powder

The crystalline structure of the single crystals was analyzed using a Bruker SMART APEX diffractometer with a graphite-monochromated Mo- $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). For this purpose the crystal was mounted on a cryoloop and the data were collected at room temperature (297 K). The structure was solved by direct methods SHELXS-97 [24] and successive difference Fourier syntheses and refined against F^2 on all data by full-matrix least-squares with SHELXL-97 [25]. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. Hydrogen atoms were placed at idealized positions with isotropic thermal parameters set at 1.5 times for the methyl hydrogens and 1.2 for rest. All hydrogen atoms were attached to the carbon atoms except the hydrogens from the crystallization water which were not included in the refinement because the crystal structure do not converge with the data used. The refinement converged at R_1 indices = 0.0847 for all data. The methyl groups were allowed to rotate but not to tip. The terminal ethyl groups are disordered and were refined at 50:50, 43:57, and 60:20 occupancy for C2, C3; C5, C6 atoms pairs, respectively. Atomic scattering factors for the neutral atoms and the real and imaginary dispersion terms were taken from the International Tables for X-ray crystallography [25]. The drawing was created using the Diamond software [26].

Powder X-ray diffraction measurements were performed at room temperature on powders resulting from TG–DTA analysis using a Bruker diffractometer operating with a $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

2.3. Mass spectrometry coupled thermal analysis and infrared spectroscopy

The thermal decomposition behavior of the precursor powder was investigated using a thermogravimetric–differential thermal analyses (TG–DTA) performed from ambient temperature to 1000°C in air and in dry nitrogen, respectively at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in platinum crucibles, using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as reference. To avoid the splashing of the sample during the decomposition, the precursor were mixed with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders. The TG has been coupled with a quadrupole mass spectrometer QMS 200 atmospheric sampling system (Residual Gas Analyzer – RGA) with a ionization potential of 70 eV and a detection mass region of $m/z = 10\text{--}90$. The capillary was heated at about 100°C to prevent the condensation of water and other gaseous products. The thermal analysis coupled with gas analyzers has become very popular, as it can be used to carry out further analysis of the evolved gases during the thermal decomposition processes, which in turn facilitates the estimation of the sample structure and composition. For a better understanding of the role of each reactant in the reaction sequence, the reagents were step-wise added and analyzed by FT-IR analysis.

3. Results and discussion

3.1. Infrared spectroscopy

The FT-IR spectrum of the copper propionate precursor solution is presented in Fig. 1(a). A band between 3750 and 3100 cm^{-1} is due to the O–H stretching vibrations corresponding to water and methanol. The vibrations modes at $2983\text{--}2832 \text{ cm}^{-1}$ are attributed

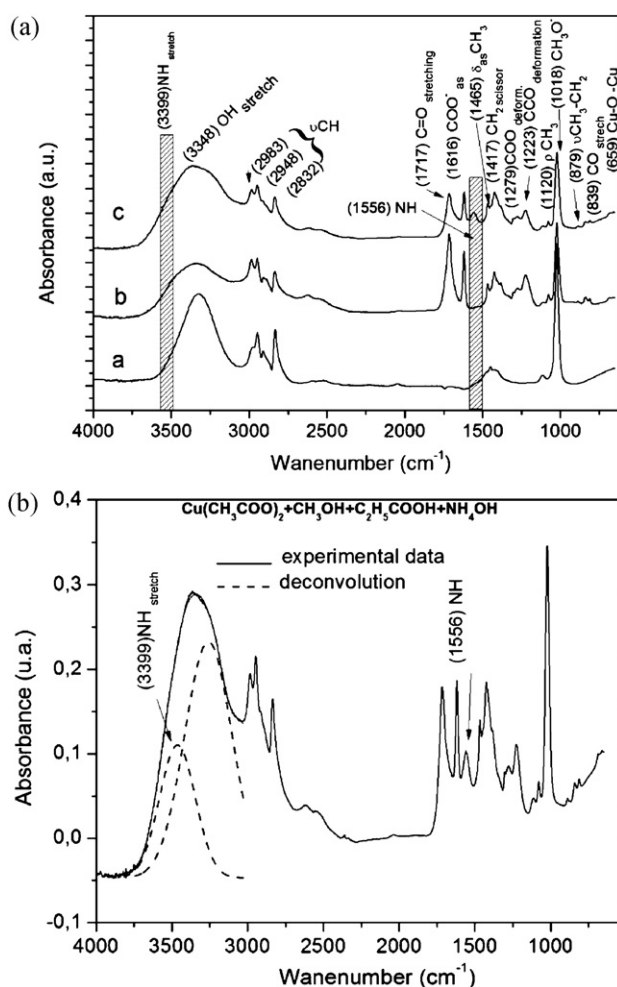


Fig. 1. (a) FT-IR spectra of the precursor solution: a. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, b. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, c. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ and (b) the deconvolution of the $4000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ band.

to νCH —corresponding to the CH_3 —group. The consequence of propionic acid addition on the copper acetate dispersed in methanol results in the appearance of new vibration modes characteristic for the carboxylate group (COO^-) at 1717 and 1616 cm^{-1} , as well as the symmetric vibrations associated with (CH_2^-) at 1417 and 1079 cm^{-1} corresponding to propionates.

The peaks below 659 cm^{-1} are attributed to the Cu-O-Cu bond stretching vibrations. Finally, after the addition of NH_4OH , a new vibration mode has appeared at 1556 cm^{-1} assigned to the N-H bond.

Furthermore, a deconvolution technique, using a DuPont curve resolver, was employed to prove further information on the band corresponding to the N-H vibration mode identified in the high resolution spectrum at 3399 cm^{-1} (Fig. 1(b)). Intriguingly, the single crystal structure does not contain any N-H bonds at all (Fig. 3).

3.2. Crystal structure

The XRD patterns, both for the single crystal and the precursor powder, are presented in Fig. 2. It is to be noted that the XRD diffraction patterns for the new copper propionate complex in polycrystalline and single crystalline form, respectively are the same.

The crystallographic and structure refinement data for the single crystal precursor are given in Table 1. The bond distances and the bond angles, for the molecular structure extracted from Fig. 3,

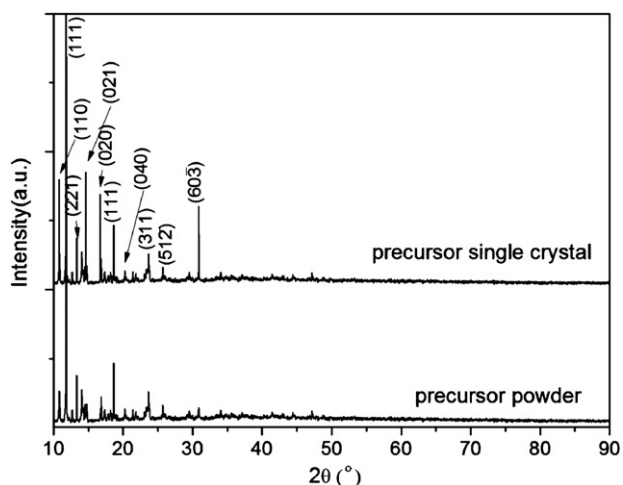


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the precursor powder and single crystal.

Table 1

Crystallographic data for the copper propionate single crystal precursor.

Empirical formula	C ₉ H ₁₅ CuO _{6.5}
Formula weight	290.7
T [K]	297 (2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space-group	C2/c 1
Cell parameters	<i>a</i> = 18.18 Å, <i>b</i> = 15.30 Å, <i>c</i> = 10.93 Å,
α , β , γ (°)	90.00°, 119.7°, 90.00°
Cell ratio	<i>a</i> / <i>b</i> = 1.1876, <i>b</i> / <i>c</i> = 1.4005, <i>c</i> / <i>a</i> = 0.6012
Cell volume	2642.08 Å ³
Z	8
Calc. density	1.462 mg/m ³
Reflections collected/unique	9408/2333 [<i>R</i> _{int} = 0.0453]
Crystal size	0.31 × 0.26 × 0.23 mm
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0674
<i>R</i> ₂ [all]	0.1490
GOF on <i>F</i> ²	1.184
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0847, <i>wR</i> ₂ = 0.1572

Table 2

Bond distances (Å) and angles (degree) determined from X-ray diffraction and FT-IR, respectively.

Atoms 1,2	<i>d</i> 1,2 [Å] X-ray	<i>d</i> 1,2 [Å] FT-IR	Atoms 1,2	<i>d</i> 1,2 [Å] X-ray	<i>d</i> 1,2 [Å] FT-IR
C(1)–O(2)	1.257(7)	1.261	C(9)–H(9B)	0.9600	0.960
C(1)–C(2)	1.521(17)	1.532	C(9)–H(9C)	0.9600	0.960
C(1)–C(2B)	1.55(2)	1.601	C(9B)–C(8B)	1.52(2)	1.523
C(3B)–C(2B)	1.529(19)	1.532	C(9B)–H(9B1)	0.9600	0.955
C(3B)–H(3B1)	0.9600	0.970	C(9B)–H(9B2)	0.9600	0.955
C(3B)–H(3B2)	0.9600	0.970	C(9B)–H(9B3)	0.9600	0.955
C(3B)–H(3B3)	0.9600	0.965	Cu(1)–O(4)	1.941(5)	1.956
C(3)–C(2)	1.529(17)	1.530	Cu(1)–O(3)	1.943(5)	1.950
C(3)–H(3A)	0.9600	0.955	Cu(1)–O(1)	1.944(4)	1.933
C(3)–H(3B)	0.9600	0.970	Cu(1)–O(2)	1.971(4)	1.965
C(3)–H(3C)	0.9600	0.970	Cu(1)–O(5)	2.177(3)	2.165
C(4)–O(4) #1	1.250(8)	1.260	Cu(1)–Cu(1) #1	2.5995(12)	2.600
C(4)–O(3)	1.253(8)	1.235	O(1)–C(1) #1	1.238(7)	1.234
C(4)–C(5)	1.46(4)	1.435	O(4)–C(4) #1	1.250(8)	1.240
C(4)–C(5B)	1.58(4)	1.601	C(6B)–C(5B)	1.528(19)	1.529
C(5)–C(6)	1.518(18)	1.520	C(7)–O(5)–Cu(1)	136.8(4)	137.5
C(5)–H(5A)	0.9700	0.980	O(4)–Cu(1)–O(1) #1	90.6(2)	90.00
C(5)–H(5B)	0.9700	0.980	O(3)–Cu(1)–O(1) #1	89.6(2)	90.00
C(6)–H(6A)	0.9600	0.970	O(4)–Cu(1)–Cu(1) #1	85.13(14)	85.22
C(8)–H(8A)	0.9700	0.9800	C(1)–O(1)–Cu(1)	123.3(4)	125.55
C(8)–H(8B)	0.9700	0.9800	C(1)–O(2)–Cu(1)	123.8(4)	124.0
C(9)–H(9A)	0.9600	0.9600	Cu(1)–Cu(1')	2.600(15)	2.700

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

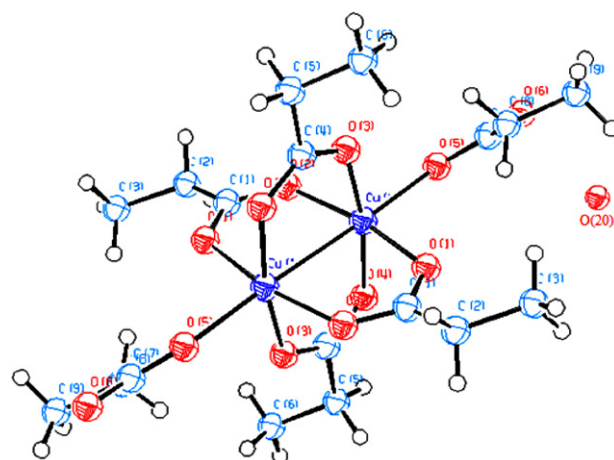


Fig. 3. The molecular structure of the copper propionate precursor as determined from XRD on single crystal. The hydrogen atoms for water molecule were omitted.

are given in Table 2. It is to be noted that the values for the bond distances are in good agreement with those determined by FT-IR analysis using a molecular modeling software [27]. An error limit of 1–2% was used for bond length and bond angle in order to create a visual representation of the theoretical model that best represents the experimental data.

The crystal system is monoclinic (Fig. 3) with the following cell parameters: *a* = 18.18 Å, *b* = 15.3 Å, *c* = 10.93 Å and β = 119.7°. Excepting the crystallization water, the basis of the crystal structure is C₁₈H₃₀Cu₂O₁₂. Although the original molecule studied is Cu(OOCCH₂CH₃)₂(CuProp)₂, crystallization afforded crystals of [Cu(OOCCH₂CH₃)₃]₂·H₂O which were measured by single-crystal X-ray diffraction.

The molecular structure consist of a bimetallic complex with two Cu atoms linked by four propionate groups in bridging bidentate fashion, with the Cu–Cu distances of 2.6 Å, and to each metal atom coordinates a terminal propionate group. In the bridging bidentate carboxylate groups the oxygen atoms are bound to different copper atoms. The crystal packing of CuProp₃ is shown in Fig. 4. In the structure, each dinuclear complex is surrounded by four identical propionate groups with Cu–Cu distances of 2.6 Å.

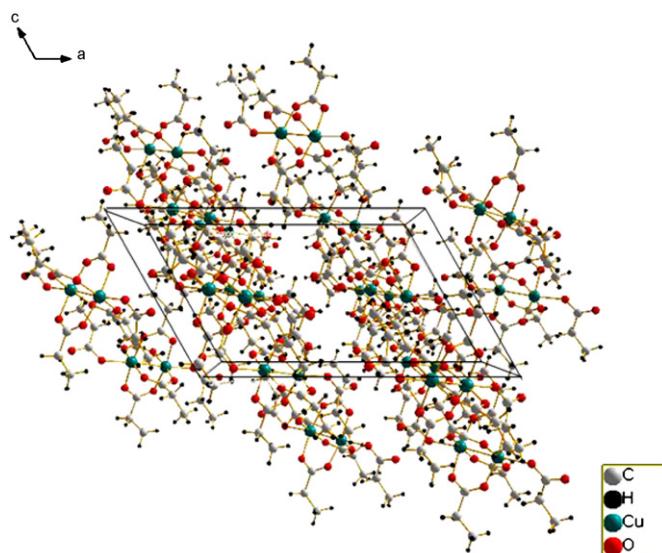


Fig. 4. Crystal packing for Cu-Prop₃ single crystal.

The crystallographic data were indexed in the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC 809698 and can be obtained free of charge at <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. Fax: +44 1223 336 033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

3.3. Thermal decomposition

The thermal decomposition of CuProp₂ was investigated by TG–DTA, both in air and nitrogen atmosphere (Fig. 5a and b). For the precursor powder annealed in air, the thermal decomposition takes place in three steps. In the first region, from 23 to 250 °C, the two endothermic peaks at 200 °C and 240 °C are attributed to the step-wise dehydration of CuProp₂ with the formation of the anhydrous propionate with a mass loss of 5% which roughly corresponds to the two water molecules per unit formula. One molecule represents the crystallization water and the remainder is the absorbed water. The second step (in the temperature range of 240–350 °C) has a mass loss of 65.2% due to the decomposition of the anhydrous propionate and the formation of Cu₂O and metallic copper, as it was demonstrated in the X-ray diffraction pattern (Fig. 6) on the resulting product at 360 °C, where only peaks corresponding to Cu and Cu₂O can be observed. The weight loss is accompanied by a strong exothermic peak at 325 °C as observed from DTA curve (Fig. 5b), and the derivative TG curve (inset in Fig. 5a). The slight increase of the weight for temperatures higher than 450 °C is due to the oxidation process. The X-ray diffraction pattern at 1000 °C (Fig. 6) presents only the peak of CuO, demonstrating that at this temperature the metallic copper is completely oxidized.

In contrast, the decomposition process of CuProp₂ under nitrogen is characterized only by two weight loss steps. The precursor powder is stable up to 250 °C, and then decomposes to copper(II) oxide with formation of Cu₂O and Cu. The decomposition process is evidenced by the two endothermic effects (251 and 293 °C) observed in the DTA curves. The mass remained stable up to 500 °C when it slowly increases up to 700 °C representing oxidation processes. An average of 64.7% of the total weight loss remained at 700 °C, which is equivalent to the theoretical mass of 65% attributed for the copper (II) oxide.

The main difference between the DTA and TG curves performed in nitrogen with respect to those in air (Fig. 5a and b) consist, as expected, in the faster oxidation processes that take place in air with respect to those in inert atmosphere. As a consequence in N₂

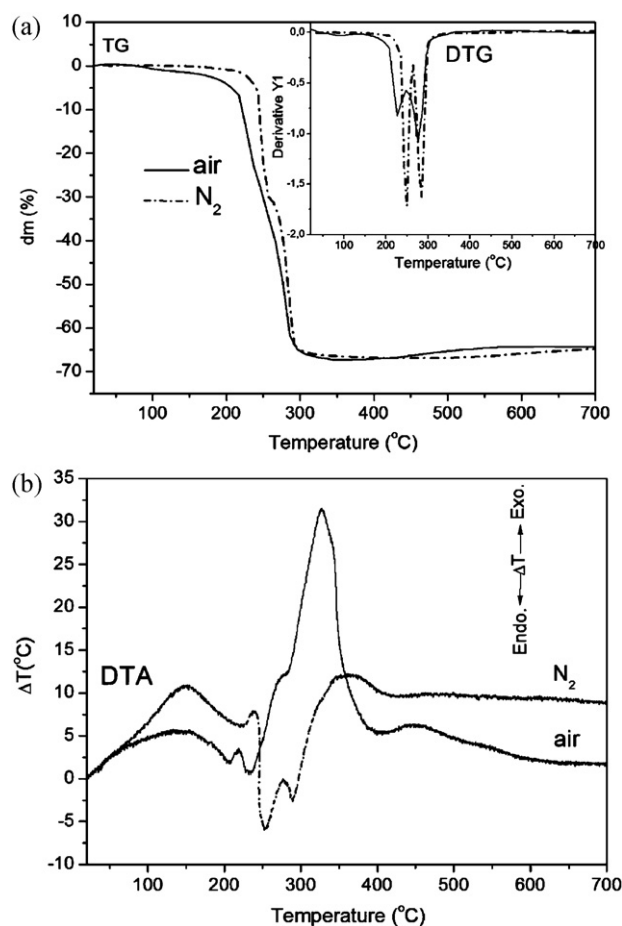


Fig. 5. DTA and TG analyses on CuProp₂ powder performed under air and nitrogen atmosphere (a) TG; inset: DTG (b) DTA curves (heating rate 10 °C min⁻¹).

atmosphere the onset of decomposition is shifted and the shape of the DTA process is completely different from that in air.

Since the thermogravimetric–differential thermal analyses (TG–DTA) do not give any information about the qualitative aspects of the evolved gases during the thermal decomposition, simultaneous quadrupole mass spectroscopy (QMS) on the gaseous reaction products has been performed (Fig. 7a and b). The main weight loss

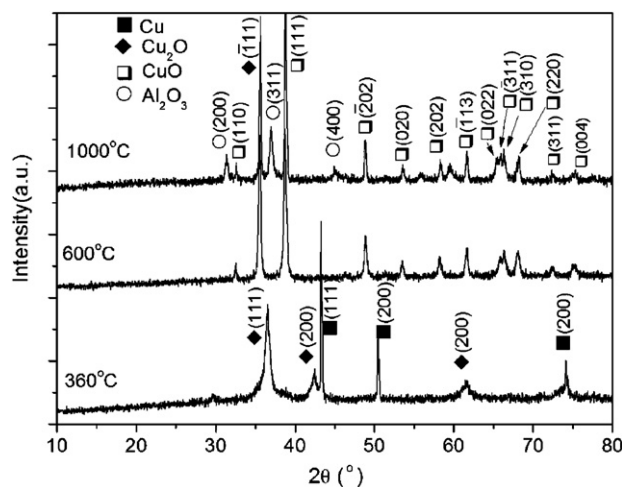


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the precursor powder heat treated at 360, 600 and at 1000 °C in air. The Al₂O₃ peaks are due to the reference material used in TG–DTA analyses.

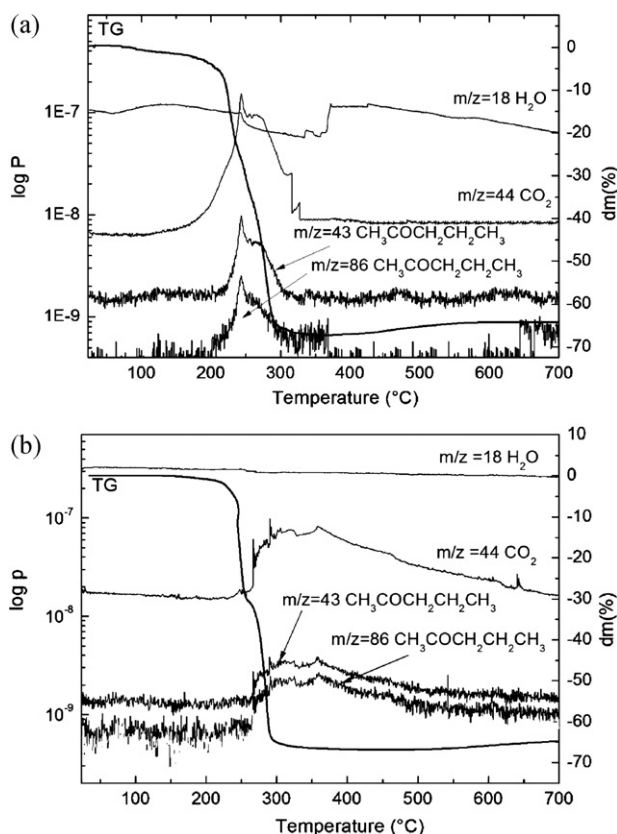
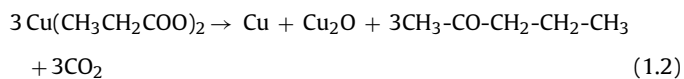


Fig. 7. TG-MS curves for Cu-Prop₂ heated under a flowing dry air (a) and nitrogen (b).

is due to the simultaneous evolution of the $m/z = 43$ and 86 , 44 , 18 fragments, corresponding to 2-pentanone, carbon dioxide and water, respectively. As it can be observed from the QMS analysis in air, the decomposition process takes place in narrower temperature range with respect to that in N₂. This is correlated with the fact that in air the rapid burn off of the organic part leads to a high rate of heat evolution giving rise to an “avalanche” type decomposition. This is in agreement with a large exothermic peak observed at 325 °C in the DTA curve (Fig. 5b). In contrast, in N₂ the decomposition process is much slower due to the lack of oxygen.

Taking into account the DTA–TG–QMS and X-ray diffraction analysis, the overall decomposition process of the Cu-Prop₂ complex carried out in air can be described by the following equations:



Several authors have investigated the mechanism for the thermal decomposition of propionates in a symmetrical ketone [28,29], by labeling the metal propionate with ¹³C or ¹⁴C from the carbonyl group with the release 3-pentanone and the formation of oxycarbonate and oxide respectively. In our case, the unexpected presence of the 2-pentanone (an asymmetrical ketone) as evidenced MS spectra, could be explained by the greater recombination tendency of CH₃CH₂C⁺=O radicals (see reactions (2–3) [30]) with respect to CH₃C⁺OCH₂CH₂CH₃ by the lost oxygen position involving a skele-

tal rearrangement [31]. Nevertheless, a more complicated redox process involving the organic moiety can be also consider [32].

4. Conclusions

A new copper propionate complex was synthesised and characterized for application as precursor for CuO based oxide thin films deposition. The XRD has revealed that the copper propionate complex [Cu(OOCCH₂CH₃)₂·H₂O] has the binuclear molecular structure connected by a Cu··Cu bond of 2.6 Å and bridging bidentate carboxylates groups. The FT-IR spectroscopic analysis acknowledge the molecular structure of the propionate complex, as determined by XRD on propionate single crystal.

The thermal decomposition of the copper propionate to CuO was investigated both in air and in nitrogen atmosphere. Regardless from the atmosphere, the TG curves have revealed that the mass increase in the temperature range from 350 °C to 600 °C is due to the oxidation of Cu and Cu₂O, which indicates that reduction of Cu(II) to Cu(I,0) during the decomposition of copper propionate. The result is significant for in situ preparation of Cu₂O/Cu nanocomposite thin films. The X-ray diffraction pattern at 1000 °C presents only the peak of CuO, demonstrating that at this temperature the metallic copper is completely oxidated.

Acknowledgements

This work was supported by CNCSIS – UEFISCSU, project number PNII – IDEI code 106/2010.

References

- [1] Y.R. Patta, D.E. Wesolowski, M.J. Cima, Aqueous polymer–nitrate solution deposition of YBCO films, *Physica C* 469 (2009) 129–134.
- [2] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Molina, O. Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel, Growth of thick chemical derived pyrochlore La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2099–2108.
- [3] N. Roma, S. Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J.M. Moreto, A. Pomar, T. Puig, X. Obradors, Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) 521–527.
- [4] A.A. Armenio, A. Augieri, L. Ciontea, G. Contini, I. Davoli, V. Galluzzi, A. Mancini, A. Rufoloni, T. Petrisor, A. Vannozzi, G. Celentano, Characterization of epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} films deposited by metal propionate precursor solution, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 125015.
- [5] A. Angrisani Armenio, G. Celentano, A. Rufoloni, A. Vannozzi, A. Augieri, V. Galluzzi, A. Mancini, L. Ciontea, T. Petrisor, G. Contini, I. Davoli, Deposition and characterization of metal propionate derived epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} films for coated conductor fabrication, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19 (2009) 3204–3207.
- [6] U. Hasenkox, C. Mitze, R. Waser, Metal propionate synthesis of magnetoresistive La_{1-x}Ca_xSr_{0.33}MnO₃ thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2709–2713.
- [7] M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos, M.S. Gabor, T. Ristoiu, A. Rufoloni, L. Ciontea, T. Petrisor, Precursor chemistry for the solution deposition of epitaxial La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO) thin films, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4753–4756.
- [8] S. Grigoryan, A. Manukyan, A. Hayrapetyan, A. Arzumanyan, A. Kuzanyan, Y. Kafadaryan, A new way of preparing the Y–Ba–Cu–O high-temperature superconductor using the sol–gel method, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) 1202–1206.
- [9] T.T. Thuy, S. Hoste, G.G. Herman, K. De Buysser, P. Lommens, J. Feys, D. Vandepuit, I. Van Driessche, Sol–gel chemistry of an aqueous precursor solution for YBCO thin films, *Sol–Gel Sci. Technol.* 52 (2009) 124–133.
- [10] T. Araki, T. Niwa, Y. Yamada, I. Hirabayashi, Growth model and the effect of CuO nanocrystallites on the properties of chemically derived epitaxial thin films of YBa₂Cu₃O_{7-x}, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3318–3325.
- [11] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, Catalytic combustion, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 1.
- [12] C.T. Hsieh, J.M. Chen, H.H. Lin, H.C. Shih, Field emission from various CuO nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3383.
- [13] J.W. Zhu, D. Li, H.Q. Chen, X.J. Yang, L.D. Lu, X. Wang, Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3324.
- [14] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, Response speed of SnO₂-based H₂S gas sensors with CuO nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2003) 1180.
- [15] Y.Y. Xu, D.R. Chen, X.L. Jiao, Fabrication of CuO prickly microspheres with tunable size by a simple solution route, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13561.
- [16] Z.H. Liangy, Y. Zhu, Microwave-assisted synthesis of single-crystalline CuO nanoleaves, *J. Chem. Lett.* 33 (2004) 1314.

- [17] G.H. Du, G. Van Tendeloo, Cu(OH)₂ nanowires, CuO nanowires and CuO nanobelts, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 64–69.
- [18] W.X. Zhang, X.G. Wen, S.H. Yang, Controlled reactions on a copper surface: synthesis and characterization of nanostructured copper compound films, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5005–5014.
- [19] J.T. Dawley, P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, M.P. Siegal, Rapid processing method for solution deposited YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films, *Physica C* 402 (2004) 143–151.
- [20] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, R. Nomen, J. Sempere, Sol–gel processing of copper–chromium catalysts for ester hydrogenation, *J. Therm. Anal.* 53 (1998) 533–545.
- [21] S.L. Foltyn, L. Civale, J.L. Macmanus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, Materials science challenges for high-temperature superconducting wire, *Nat. Mater.* 6 (2007) 631–642.
- [22] M.J. Cima, J.S. Schneider, S.C. Peterson, Reaction of Ba₂YCu₃O_{6.9} films with yttria-stabilized zirconia substrates, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 710–712.
- [23] B.J. Kim, K.Y. Yi, H.Y. Kim, J.Y. Ahn, J.G. Kim, S.K. Hong, G.W. Hong, H.G. Lee, Optimization of processing parameters of YBCO films prepared by a dichloroacetic–metalorganic deposition method, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2007) 428.
- [24] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- [25] *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [26] K. Brandenburg, DIAMOND. Release 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006.
- [27] PC Spartan Pro-free Demo 5.0.1., Wavefunction, Inc., Irvine, CA 92612, USA (<http://www.wavefun.com>).
- [28] P.A. Barnes, G. Stephenson, S.B. Warrington, The use of TA–GLC–MS as a quantitative specific EGA technique for the investigation of complex thermal decomposition reactions: the thermal decomposition of calcium propanoate, *J. Therm. Anal. Cal.* 25 (1982) 229–311.
- [29] J.C. Grivel, Thermal decomposition of lutetium propionate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 250–254.
- [30] R.A. Hites, K. Biemann, On the Mechanism of ketonic decarboxylation pyrolysis of calcium decanoate, *J. Am. Chem. Soc.* 16 (1972) 94.
- [31] J.P. Kercher, B. Sztaray, T. Baer, On the dissociation of the 2-pentanone ion studied by threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy, *Int. J. Mass Spectrom.* 249–250 (249) (2006) 403–411.
- [32] Z. Lin, D. Han, S. Li, Study on thermal decomposition of copper(II) acetate monohydrate in air, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2011). DOI:10.1007/s10973-011-1454-4.



Precursor chemistry for the solution deposition of epitaxial $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films

M. Nasui^{a,*}, T. Petrisor Jr.^a, R.B. Mos^a, M.S. Gabor^a, T. Ristoiu^a, A. Rufoloni^b, L. Ciontea^a, T. Petrisor^a

^a University of Cluj-Napoca, 15, C. Daicovicu Street, Cluj-Napoca, Romania

^b ENEA Frascati, Via Enrico Fermi 45, 00044, Frascati, Roma, Italy

ARTICLE INFO

Available online 24 December 2009

Keywords:

Manganites

Perovskite thin films

LSMO

Chemical solution deposition

ABSTRACT

A new chemical solution deposition method for the epitaxial growth of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films from metal acetates, acetylacetonates and propionic acid is presented. Using this method, epitaxial LSMO thin films were grown on (001) SrTiO_3 (STO) single crystalline substrates in the temperature range from 800 °C to 1100 °C, both in air and in oxygen atmosphere. The LSMO thin films exhibit good structural and electrical properties. The FWHM of the ω -scan for the (002) peak has a mean value of 0.06°. The Curie temperature of the LSMO thin films is about 320 K and 350 K for the annealed in oxygen and air, respectively.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Doped perovskite manganites, $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, in which a part of the trivalent rare-earth ions R^{3+} are replaced by divalent alkaline-earth metal ions A^{2+} have been intensively studied over the past years because they exhibit interesting phenomena such as colossal magnetoresistance (CMR) and a strong spin polarized character, very useful for spintronic applications [1] and infrared detectors [2]. Furthermore, the $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films are considered to be excellent conductive buffer layers for superconducting coated conductors [3–5].

The chemical solution deposition (CSD), comprising methods such as sol-gel routes and metal-organic deposition (MOD), offers a number of advantages over the vapor deposition techniques. The method is inexpensive, the composition can be easily controlled and modified, providing an atomic level mixing of the elements, reducing the diffusion path up to nanometric scale for obtaining the desired material and, as a consequence, lower synthesis temperatures [6]. Moreover, due to the fact that the solubility of metal-organic compounds in polar or non-polar solvents can be tuned by modifying the organic part of the molecule and because the organic moiety pyrolyzes in oxidizing ambient atmosphere without residue, MOD presents important advantages.

In this article, we report on the fabrication of LSMO epitaxial thin films on (001) SrTiO_3 single crystalline substrates using a new simple chemical solution route, with emphasis on the precursor chemistry.

2. Experimental

2.1. Coating solution synthesis and characterization

The precursor solution for the deposition of epitaxial $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films has been prepared at room temperature starting from lanthanum acetylacetonate $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, manganese acetylacetonate $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, and strontium acetate $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with a purity of 99.9% purchased from Alfa Aesar to yield a 0.4 M solution with a 0.66:0.33:1 stoichiometry. First, lanthanum and manganese acetylacetonates were separately dissolved in an excess of propionic acid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, while the strontium acetate was dispersed in methanol, treated with an excess of propionic acid and finally ammonia was added to obtain a clear solution [6,7]. The three solutions were mixed together under stirring and concentrated by the removal of solvents (methanol, water) under vacuum (93 mbar, 75 °C bath temperature) and brought to approximately 5 ml coating solution. The nature of the coating solution was investigated by means of Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) using a Perkin Elmer FT-IR spectrophotometer [8].

2.2. Thermal decomposition study

For a better understanding of the precursor chemistry, the precursor powder obtained by drying the coating solution was investigated by TG-DTA thermal analyses coupled with a quadrupole mass spectrometer (QMS) using an atmospheric sampling residual gas analyzer 200 QMS Stanford Research System. The thermal analysis (TG-DTA) of the LSMO gel powder was performed under dynamic air and oxygen atmosphere, respectively, in the temperature range 20–1000 °C, at rates of 5, 10, and 15 °C/min.

The kinetic parameters for the thermal decomposition processes were calculated from the DTG and DTA data. The temperatures (T_{peak})

* Corresponding author. 15, C. Daicovicu Street, Cluj-Napoca, Romania. Tel.: +40 264 599855; fax: +40 264 592055.

E-mail address: Mircea.Nasui@chem.utcluj.ro (M. Nasui).

at which the weight-variant DTA thermal events are maximized, were determined as a function of the heating rate. The activation energy E_a (kJ mol^{-1}) for the decomposition process was calculated using the Kissinger equation [9]:

$$\ln(a/T^2_{\text{peak}}) = b - E_a/R \cdot 1/T_{\text{peak}} \quad (1)$$

where a is the heating rate, R is the gas constant (8.3145 J/mol K) and b is a constant (0.457).

2.3. Thin film fabrication and characterization

The LSMO precursor solution was spin coated in air onto single crystalline (001) SrTiO_3 (STO) substrates at 3000 rpm for 60 s. The as-deposited thin films were thermally treated both in air and in oxygen atmosphere in the temperature range from 800 °C to 1100 °C for 2 h, at a heating rate of 5 °C/min up to 500 °C (corresponding to pyrolysis) and 10 °C/min up to the crystallization temperature. After crystallization the samples were cooled down to room temperature at a rate of 10 °C/min. X-ray characterization, θ - 2θ scans and ω -scans, of the LSMO thin films was carried out using a Bruker AXS D8 Discover diffractometer in a high resolution X-ray diffraction (HRXRD) configuration. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) using a LEO 1525 field emission-high resolution scanning electron microscope and a Veeco D3100, respectively, were used for the investigation of the film morphology. The electrical resistance was measured in the 77–350 K temperature range using the four probe method. The electrical contacts were made using silver print. The magnetic measurements, $M(T)$, were performed on a Quantum Design MPMS 7 T SQUID magnetometer.

3. Results and discussion

3.1. FT-IR precursor characterization

The FT-IR spectrum, (Fig. 1), of the coating solution differs from those of the initial reactants. The typical bands of the acetylacetonates and acetate were missing and some other bands were present, giving evidence for the existence of propionates. Instead, a band at 1553 and 1412 cm^{-1} could be observed which can be assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibration (COO^-), this being characteristic for propionates, as well. Other typical vibration bands for propionates were found at 1468 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1290 cm^{-1} and ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$). The vibration

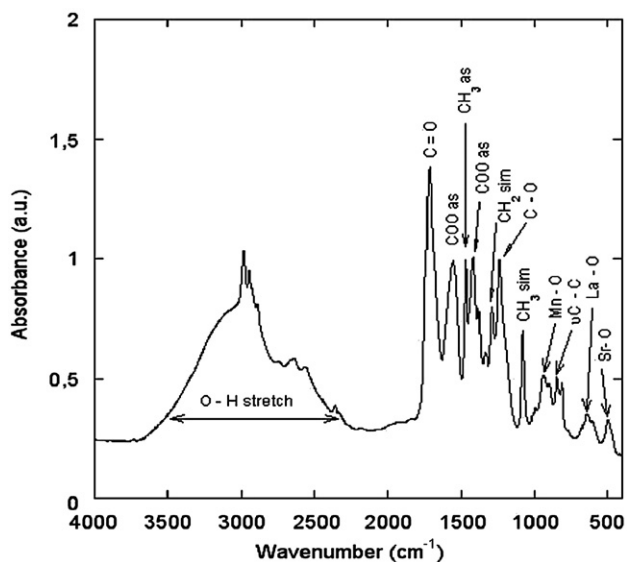


Fig. 1. FT-IR spectra of the precursor solution.

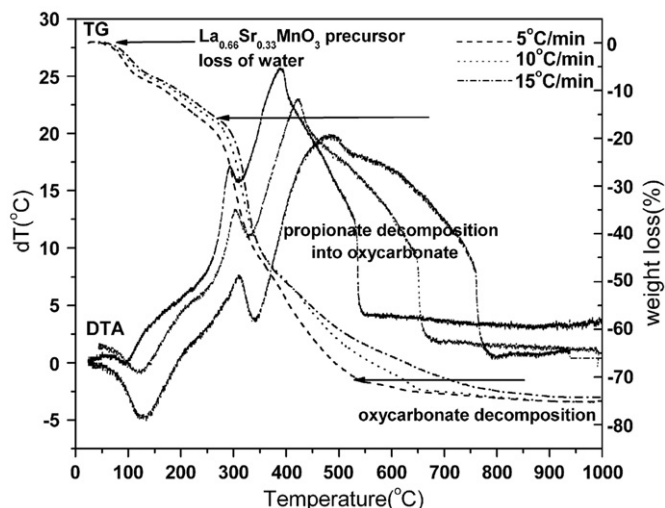


Fig. 2. TG-DTA curves for the LSMO precursor powder performed at 5, 10 and 15 °C/min in air.

modes corresponding to propionic acid have been identified in the coating solution, the most significant being at 1235, 1078, 846, and 809 cm^{-1} attributed to C–O stretch, CH_3 asymmetric bend, C–C skeletal and γCH_2 , respectively. This is in good agreement with the initial propionic acid excess. The difference between the two COO^- frequencies $\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$ is indicative for the coordination type of the metal ions by the carboxylate ion: monodentate, bidentate and bidentate bridged [10]. In our case $\Delta\nu = 141 \text{ cm}^{-1}$ indicates a mixed coordination bidentate and bidentate bridged.

3.2. Thermal decomposition of the precursor powder

The TG-DTA analyses (Fig. 2) have revealed that the decomposition of the LSMO precursor powder in air takes place in three successive stages. For further comments the TG-DTA-MS curves collected at 10 °C/min in air will be considered (Fig. 2). The first weight loss occurs in the temperature range 20–280 °C and corresponds to a loss of 17% from the initial weight, evidenced by the endothermic effect at 110 °C in the DTA plot. As demonstrated by the QMS measurements (Fig. 3), this weight loss can be attributed to the evaporation of the coordinated water from the dried gel. The second stage between 280–650 °C is accompanied by the evolution of CO_2 ($m/z = 44$) and 2-pentanone ($m/z = 43$, $m/z = 86$), where m/z is mass-to-charge ratio which enables the identification of ionic

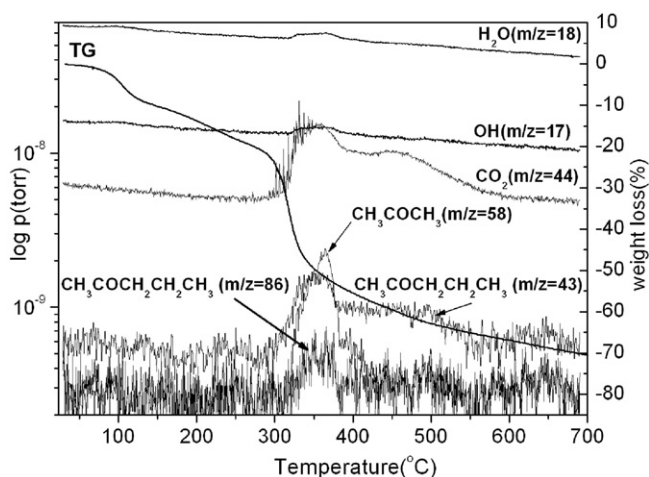


Fig. 3. TG and QMS analyses for the LSMO precursor powder in air at 5 °C/min.

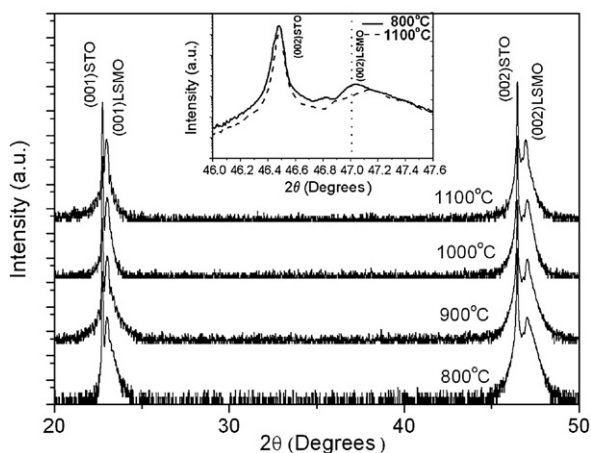


Fig. 4. XRD θ - 2θ scans for the thin films annealed between 800–1100 °C, in air (data are given in semilogarithmic scale). Inset: Evolution of the LSMO (200) peak position at 800 and 1100 °C (the dotted line corresponds to the bulk LSMO (200) peak position).

species. The exothermic peaks at about 300 °C and 390 °C correspond to the decomposition of propionates. Due to the fact that the low mass fragments appear in the mass spectra of numerous molecules, it is difficult to attribute them to a certain parent molecular ion. During the third stage, 650–900 °C a slight weight loss has been registered, due to the intermediate oxycarbonate decomposition as evidenced for the individual lanthanum precursor (paper in preparation). The TG-DTA curves in oxygen atmosphere have the same shape, but all the transformations occur in a narrower temperature range. This demonstrates that the oxygen presence enhances the combustion of the organic moieties.

The activation energies, calculated with the Kissinger formula, are 134 kJ/mol and 180 kJ/mol for the thermal decomposition processes in air and under oxygen, respectively, in agreement with literature data [11].

3.3. Structural and morphological of LSMO thin films

Figs. 4 and 5 show the θ - 2θ scans for the films annealed in air, between 800 °C and 1100 °C, and in oxygen, in the same temperature range. They both reveal the presence of the LSMO thin films diffraction

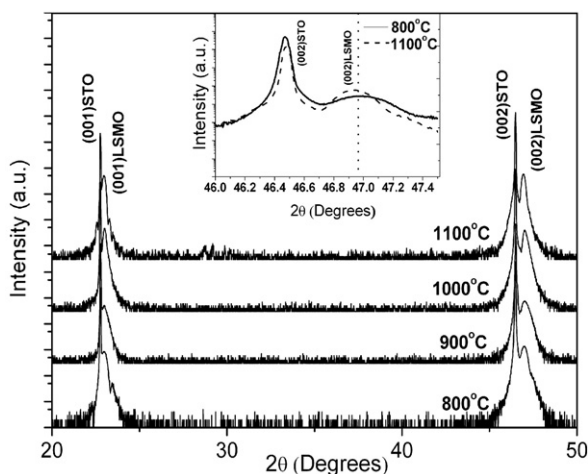


Fig. 5. XRD θ - 2θ scans for the thin films annealed between 800–1100 °C, in oxygen (data are given in semilogarithmic scale). Inset: Evolution of the LSMO (200) peak position at 800 and 1100 °C (the dotted line corresponds to the bulk LSMO (200) peak position).

peaks corresponding to the (001) plane family, indicating an epitaxial growth of the LSMO films on the STO (001) substrates, without evidence of any secondary phases. The insets in Figs. 4 and 5 represent the (002) peaks of the films and substrates for the samples annealed at 800 °C and 1100 °C. For the films grown in air, a clear shift is seen in the (002) peaks towards higher 2θ values, as the annealing temperature is increased and thus oxygen incorporation is facilitated. The reduction of the out-of-plane lattice parameter as a function of the annealing temperature has been previously reported in epitaxial LSMO thin films grown on STO substrates [12]. Du et al. argue that at high annealing temperatures oxygen absorption is facilitated, leading to an increase of the $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ionic ratio, which causes a decrease in the lattice parameter, due to the smaller ionic radius of Mn^{4+} . On the other hand, the absorption of an oxygen ion enlarges the out-of-plane lattice parameter. The two are competing effects, but the former dominates, leading to an overall decrease of the out-of-plane lattice parameter. The FWHM of the ω -scans for the (002) LSMO peak constantly decreases as the annealing temperature is increased from 0.079° to 0.054°, close to that observed in the LSMO films grown by PLD [13].

The evolution of the morphology of the air grown films is presented in Fig. 6a and b. For the lower growth temperature, 800 °C, the film crystallites are smaller and do not have very well defined shapes. As the temperature is increased at 1100 °C, the crystallites become larger and exhibit sharp edges indicating an increase of the film crystallinity degree. Surface roughness evolves from 7.2 nm for the film annealed at 800 °C to 11.8 nm for the film treated at 1100 °C.

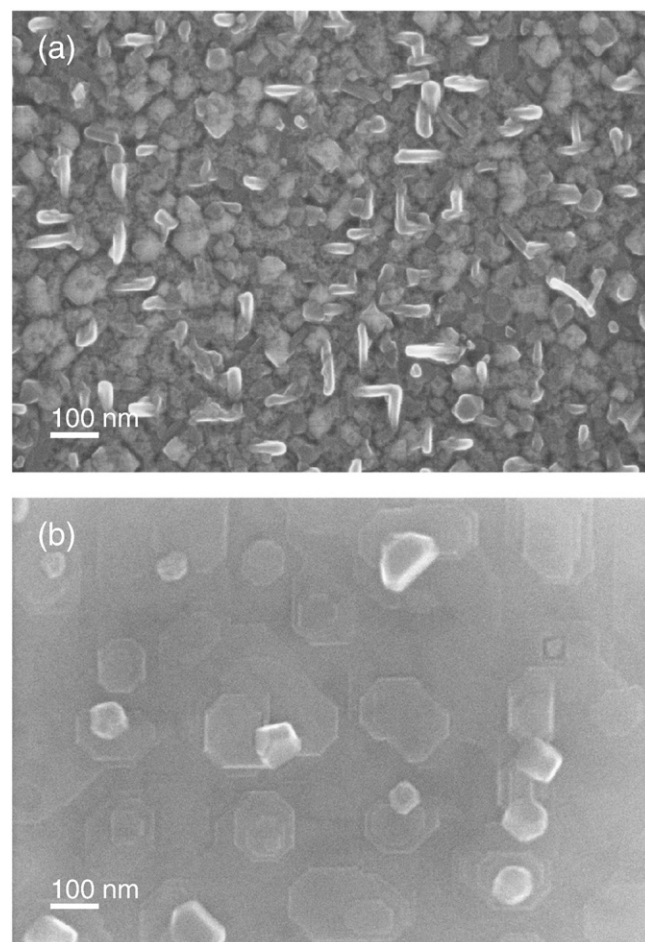


Fig. 6. SEM micrographs of the LSMO thin films annealed at 800 °C (a) and 1100 °C (b) in air.

The LSMO films grown under oxygen atmosphere, the inset in Fig. 5 shows the LSMO (002) peaks that are very close to the ideal bulk value, and do not radically change position as a function of temperature. This is an indication that they are much more relaxed from a structural point of view than the air grown samples, and that oxygen incorporation is attained even at low temperatures. Furthermore, the width of the (002) LSMO diffraction peak is narrower for the film annealed at 1100 °C (FWHM=0.22°) than for the 800 °C annealed one (FWHM=0.34°), indicating a higher degree of crystallinity of the films treated at higher temperatures, as confirmed by the AFM surface morphology studies. The surface evolves from small, not very well defined crystallites, at 800 °C, Fig. 7a, to large well defined ones, at 1100 °C, Fig. 7b. Surface roughness, which can be associated with crystallinity, has low values 3.11 nm and 2 nm for the 800 °C and 900 °C treated films and much higher values, 11.19 nm and 13.4 nm, for the 1000 °C and 1100 °C treated ones. A very interesting feature of both films is the presence of etch-pit like formations on their surfaces, which in our opinion are an indication that the structural relaxation of the films grown in oxygen was achieved by the accommodation of dislocations. As it will be detailed further, the hypothesis of the presence of structural defects in the oxygen atmosphere grown films is sustained by the performed electrical and magnetic measurements.

3.4. Electrical and magnetic characterization

The electrical properties of the LSMO films were determined by performing R vs. T measurements on the samples deposited in air and in oxygen atmosphere at 1000 °C. The results are presented in Fig. 8. The Curie temperature of the film annealed in oxygen was determined as the maximum of the dR/dT curve [15]. It was found to be around 320 K. For the film grown in air, the Curie temperature was determined through $M(T)$ measurements to be around 360 K, see Fig. 8 inset. Lower structural quality of the 1000 °C oxygen annealed sample, having a FWHM of the (002) LSMO peak of 0.24°, with respect to a FWHM of 0.21°, for the air grown one, may be an indication of the

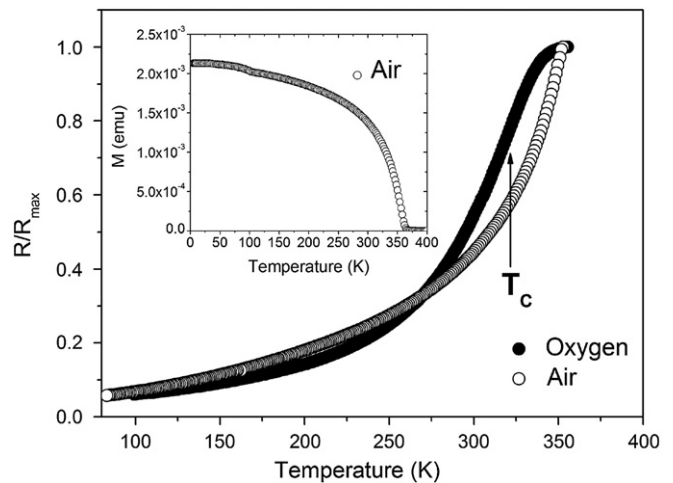


Fig. 8. The temperature dependence of the normalized resistance for the LSMO/STO sample heat treated at 1000 °C: in air (○), under oxygen (●). Inset: Temperature dependence of magnetization ($M(T)$) for the sample annealed at 1000 °C in air.

existence of structural defects [14]. These can lead to a decrease in the Curie temperature, as evidenced by Wilson et. al. [15], which explains the lower transition temperature of the oxygen treated films, as compared to the air treated one.

4. Conclusions

Epitaxial LSMO thin films were successfully grown on STO (100) monocrystalline substrate using a propionate-based metal-organic deposition (MOD) solution route. The nature of the coating solution and the decomposition of the precursor powder were investigated by FT-IR spectroscopy, TG-DTA and quadrupole mass spectrometry. The as obtained LSMO thin films exhibit good structural and electrical properties. The Full-Width-Half-Maximum (FWHM) of the ω -scan for the (002) peak is of about 0.06°, close to that observed in the LSMO films grown by physical deposition techniques. The Curie temperature of the LSMO thin films is 320 K and 350 K for the films annealed in oxygen and air, respectively.

Acknowledgment

The financial support from PN II under contract number 71-045 was highly appreciated.

References

- [1] M.B. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 583.
- [2] A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2535.
- [3] T. Aytug, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, S. Sathiyamurthy, D.K. Christen, J. Mater. Res. 17 (2002) 2193.
- [4] A. Hassini, A. Pomar, C. Moreno, A. Ruyter, N. Roma, T. Puiga, X. Obradors, J. Phys. C 460–462 (2007) 1357.
- [5] K. Kim, M. Paranthaman, D.P. Norton, T. Aytug, C. Cantoni, A.A. Gapud, A. Goyal, D.K. Christen, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) R23.
- [6] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) R1.
- [7] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, Acta Mater. 55 (2007) 517.
- [8] L. Ciontea, A. Angrisani, G. Celentano, T. Petrisor Jr., A. Rufoloni, A. Vannozzi, A. Augieri, V. Galuzzi, A. Mancini, T. Petrisor, J. Phys.: Conf. Ser. 97 (2008) 012302.
- [9] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (No.11) (1957) 1702.
- [10] R.T. Morrison, R.N. Boyd, Organic Chemistry, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1974.
- [11] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, J. Anal. Appl. Pyrol. 65 (2002) 253.
- [12] Y.S. Du, B. Wang, T. Li, D.B. Yu, H. Yan, JMMM 297 (2006) 88.
- [13] S. Jin, G. Gao, W. Wu, X. Zhou, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 305.
- [14] S.W. Jin, X.Y. Zhou, W.B. Wu, C.F. Zhu, H.M. Weng, H.Y. Wang, X.F. Zhang, B.J. Ye, R.D. Han, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 1841.
- [15] M.L. Wilson, J.M. Byers, P.C. Dorsey, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey, M.S. Ososky, J. Appl. Phys. 81 (1997) 4971.

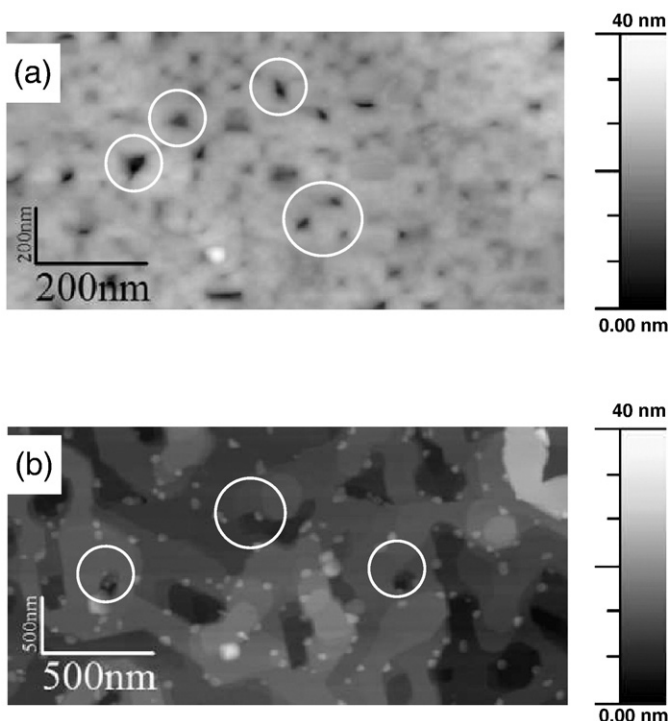


Fig. 7. AFM images of the LSMO thin films annealed at 800 °C (a) and 1100 °C (b) in oxygen. Circles indicate the etch-pit like formations.



Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ precursor for high- k La_2O_3 thin films deposition

L. Ciontea^{a,*}, M. Nasui^a, T. Petrisor Jr.^a, R.B. Mos^a, M.S. Gabor^a, R.A. Varga^b, T. Petrisor^a

^a Materials Science Laboratory, Technical University of Cluj-Napoca, Str. C. Daicoviciu 15, Cluj-Napoca, Romania

^b Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 November 2009

Accepted 19 May 2010

Available online 27 May 2010

Keywords:

A. Thin films

B. Chemical synthesis

C. Thermogravimetric analysis (TGA)

C. X-ray diffraction

D. Crystal structure

ABSTRACT

Lanthanum acetylacetonate $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ has been used in the preparation of the precursor solution for the deposition of polycrystalline La_2O_3 thin films on Si(1 1 1) single crystalline substrates. The precursor chemistry of the as-prepared coating solution, precursor powder and precursor single crystal have been investigated by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), differential thermal analysis coupled with quadrupole mass spectrometry (TG-DTA-QMS) and X-ray diffraction. The FTIR and X-ray diffraction analyses have revealed the complex nature of the coating solution due to the formation of a lanthanum propionate complex. The La_2O_3 thin films deposited by spin coating on Si(1 1 1) substrate exhibit good morphological and structural properties. The films heat treated at 800 °C crystallize in a hexagonal phase with the lattice parameters $a = 3.89 \text{ \AA}$ and $c = 6.33 \text{ \AA}$, while at 900 °C the films contain both the hexagonal and cubic La_2O_3 phase.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Lanthanum oxide thin films have a large range of applications in electronics, optics and catalysis. Pure and doped lanthanum oxide thin films have been widely investigated as optical wave guide, optical filters, capacitors [1]. Despite the interesting applications of La_2O_3 , the properties of La_2O_3 thin films have been studied rather little for the time being. However, because of the high dielectric constant and structural compatibility with silicon, La_2O_3 is a possible gate oxide material for the future [2]. Lately, lanthanum oxide seems to be promising as a potential replacement for SiO_2 in the next generations of complementary metal–oxide–semiconductor (CMOS) devices due to its high electrical permittivity ($K \sim 27$), large band gap (6 eV) and thermal stability when deposited on silicon substrates [3].

Many deposition techniques have been used for the preparation of La_2O_3 thin films, including both physical [4] and chemical methods [1]. Among the latter, the sol–gel processing route is particularly attractive for the scaling-up of oxide thin films fabrication, since the liquid precursor can be easily applied on a substrate by dipping, spinning or spraying and heat treated at lower temperatures. Low capital equipment and supply costs make solution deposition methods potentially more cost-effective than

alternative vapor deposition techniques, such as evaporation, sputtering, pulsed laser deposition, and chemical vapor deposition. One difficulty in the traditional CSD processing methods, such as the deposition of “metalorganics” (metal alkoxides, carboxylates etc.) dissolved in alcohols, organic acids, and hydroxyethers, is the need for a pyrolysis step to evaporate and decompose the carbonaceous species from the precursor film prior to the oxide crystallization [5].

Metal β -diketonates, due to their high volatility, low decomposition temperature, ease of use, commercial availability and relatively low cost have become adequate precursors for metal oxides thin films deposition. Metal acetylacetonates show a very low solubility in simple alcohols (methanol, ethanol, propanol, butanol) or organic solvents like toluene, hexane, acetylacetonone, but easily dissolve in carboxylic acids up to high concentrations. Several attempts have been made to bring into solution metal acetylacetonates by using carboxylic acids (e.g. acetic acid, propionic acid), resulting in stable coating solutions for the deposition of thin films [6]. Lanthanum metalorganics readily decompose into oxides when heated in air. However, even in oxidizing atmosphere, they decompose to lanthanum oxy-, hydroxy-carbonates.

This paper presents the results on the synthesis, crystal structure and thermal decomposition of the $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ precursor, indicating that La_2O_3 thin films can be fabricated with such precursor solutions. Special attention has been given to the understanding of the chemistry and thermal

* Corresponding author. Tel.: +40 264 599855; fax: +40 264 592055.

E-mail address: Lelia.Ciontea@chem.utcluj.ro (L. Ciontea).

decomposition behavior of the precursors in order to establish the optimal conditions (e.g. thermal treatment, atmosphere etc.) for the preparation of La_2O_3 thin films.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The coating solution was prepared by dissolving the lanthanum acetylacetonate, $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), in an excess of propionic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (99%, Alfa Aesar), hereafter referred to as $\text{La}(\text{acac})_3$ and HPr , respectively. The as obtained solution was stirred and further concentrated by distillation under severe conditions (50 mbar, bath temperature 75°C) resulting in a red-brown coating solution. The precursor powder has been obtained by drying the coating solution on an oil bath (80°C).

2.2. Single crystal growth

Precursor single crystals were grown at room temperature from a saturated solution by dissolving 0.6 mg precursor powder in 15 ml methanol. The as obtained solution was stocked in an ampule with an internal diameter of 6 mm and slowly evaporated at room temperature. Under these conditions, colourless needle-like single crystals were grown in about 30 days.

2.3. Single crystal and powder X-ray diffraction

The crystalline structure of the single crystals was analyzed using a Bruker SMART APEX diffractometer with a graphite-monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). For this purpose the crystal was mounted on a cryoloop and the data were collected at room temperature (297 K). The structure was solved by direct methods SHELXS-97 [7] and successive difference Fourier syntheses and refined against F^2 on all data by full-matrix least-squares with SHELXL-97 [8]. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. Hydrogen atoms were placed at idealized positions with isotropic thermal parameters set at 1.5 times for the methyl hydrogens and 1.2 for the rest, respectively, of the carbon atom to which they were attached. The methyl groups were allowed to rotate but not to tip. The terminal ethyl groups are disordered, but the disorder could not be resolved satisfactory. Atomic scattering factors for the neutral atoms and the real and imaginary dispersion terms were taken from the International Tables for X-ray Crystallography [8]. The drawing was created with the Diamond [9] software.

2.4. Differential thermal analysis, mass spectroscopy and infrared spectroscopy

The thermogravimetric-differential thermal analyses (TG-DTA) were performed from ambient temperature to 1000°C in air at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The TG-DTA has been hyphenated with a quadrupole mass spectrometer QMS 200 atmospheric sampling system (Residual Gas Analyzer RGA-Stanford Research System), through a 120 cm long stainless steel capillary of an internal diameter of 0.075 mm. The capillary was heated at about 100°C to prevent the condensation of water and other gaseous products. The acceleration voltage of the ionization was fixed at a potential of 70 eV. The temperature dependent mass spectra have been performed by registering the selected fragments supposed to evolve between 1 and 100 a.m.u. To identify the IR active functional groups, the precursor solution, powder and single crystal were characterized by FT-IR spectroscopy using a PerkinElmer FT-IR spectrophotometer. Spectra were collected with 2 cm^{-1} spectral resolution and 30 scans.

2.5. La_2O_3 thin film deposition and characterization

The La_2O_3 thin films were deposited by spinning from the precursor solution on $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ Si(1 1 1) substrates at a spinning rate of 4000 rpm for 60 s in air. Prior to the deposition, the single crystalline n-type Si(1 1 1) substrates were immersed in HF to remove the natural SiO_2 layer and then rinsed in deionized water. The deposited precursor films were heat treated in flowing $\text{Ar} + 10 \text{ vol.}\% \text{ O}_2$ as follows: up to 600°C the films were heated at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ and then at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to the final crystallization temperature, T_c . The sample was slowly heated up to 600°C because the thermal decomposition study has revealed that up to this temperature the organic parts are burned off and, practically, in this temperature range the pyrolysis process takes place. The samples were maintained at the crystallization temperature for 60 min and subsequently cooled down to room temperature at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Two crystallization temperatures were used: 800°C and 900°C , respectively. The structural characterization of the deposited films has been performed using a Bruker AXS, D8 Discover diffractometer. The scans were performed in a grazing incidence configuration (GIXRD) with an incidence angle of about 0.4° . The incident beam was conditioned using a Goebel Mirror and a two-crystal Beam Compressor. The scattered wave passed through a 0.12° parallel plate collimator. Morphology studies were carried out on a Veeco Dimension 3100 Atomic Force Microscope in the contact imaging mode. The obtained images were processed using the Gwyddion image processing software.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

The XRD patterns both for the single crystal and precursor powder are presented in Fig. 1. The molecular structure as determined from the XRD pattern on the single crystal is $[\text{La}_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2). The structural peculiarity is given by the different propionate coordination at the lanthanum atoms, unlike its butyrate omologue [10]. The coordination of La(1) and La(2) is ten and nine, respectively. Thus, La(1) is surrounded by four carboxylate groups. Two of these carboxylate groups are bridging tridentate and two are chelating bidentate. The La(1)-O-La(2) chain states for its polymeric nature and supplies two oxygen atoms. La(2) is surrounded by two carboxylate groups in a bridging tridentate configuration and three water molecules. The bond distances and the bond angles, for the molecular structure extracted from Fig. 2, are given in Table 1. It is

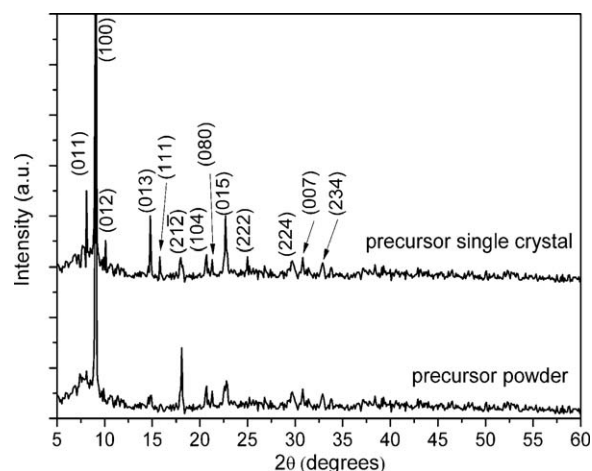


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the precursor powder and single crystal.

Table 1

Selected bond distances (Å) and angles (°) from X-ray diffraction and from FT-IR.

Atoms 1, 2	<i>d</i> 1, 2 [Å] X-ray	<i>d</i> 1, 2 [Å] FT-IR	Atoms 1, 2	<i>d</i> 1, 2 [Å] X-ray	<i>d</i> 1, 2 [Å] FT-IR
La1–O8	2.529(10)	2.548	La2–O13	2.545(9)	2.598
La1–O1	2.702(9)	2.712	La2–O9	2.645(8)	2.613
La1–O12 ⁱ	2.733(9)	2.725	La2–O7 ⁱⁱ	2.666(8)	2.606
La1–C7	2.947(14)	2.958	La2–C13	2.949(14)	2.856
La1–C1	3.003(14)	3.013	La2–C10	3.009(12)	3.019
O12–La1 ⁱⁱ	2.733(9)	2.642	O1–C1	1.270(15)	1.425
O9–C10	1.276(15)	1.137	O4–C4	1.248(15)	1.465
O7–C13	1.262(15)	1.445	C16–C17	1.47(2)	1.521
O7–La2	2.666(8)	2.613	C16–La1	3.024(15)	3.165
O10–C10	1.231(15)	1.445	C13–O7 ⁱⁱ	1.262(15)	1.468
O5–C7	1.216(18)	1.265	C13–C14	1.524(19)	1.568
O2–C1	1.235(16)	1.289	C1–C2	1.476(19)	1.565
O11–C13	1.230(16)	1.468	C4–C5	1.49(2)	1.415
O3–C4	1.245(16)	1.289	C14–C15	1.36(3)	1.531
O6–C7	1.268(18)	1.427	C11–C12	1.51(2)	1.558
O8–C16 ⁱ	1.248(18)	1.256	C7–C8	1.53(2)	1.568
C10–C11	1.55(2)	1.425	C2–C3	1.38(3)	1.68
La2–O14	2.497(11)	2.642	C17–C18	1.36(3)	1.39
La2–O15	2.535(9)	2.546	C8–C9	1.47(3)	1.50
O7–La1–O8	112.8(3)	113.02	O8–La1–O9	150.9(3)	160.2
O7–La1–O9	79.0(3)	80.10	O7–La1–O2	148.5(3)	148.9
La2–O1–La1	114.4(3)	114.9	La1–O9–La2	115.3(3)	115.8
Chelating-type bidentate					
La1–O3	2.576(9)	2.568	La1–O6	2.593(10)	2.551
La1–O5	2.591(9)	2.552	La1–O4	2.668(9)	2.642
O5–C7–O6	122.2(13)	122.8	O3–C4–O4	120.2(12)	121.01
Bridging tridentate					
La1–O7	2.509(9)	2.558	La2–O1	2.497(9)	2.460
La1–O2	2.534(10)	2.553	La2–O11	2.529(10)	2.601
La1–O9	2.535(8)	2.541	La2–O10	2.624(9)	2.625
O10–C10–O9	121.4(12)	121.9	O1–C1–O2	120.4(13)	120.7

Note: Symmetry codes for equivalent atoms: (i) 1 – *x*, 0.5 + *y*, 0.5 – *z*; (ii) 1 – *x*, –0.5 + *y*, 0.5 – *z*.

to be noted that the values are in good agreement with those determined using a molecular modeling software [11].

The crystallographic and structure refinement data for the single crystal precursor are given in Table 2. The crystal system is monoclinic (Fig. 3) with the following cell parameters: *a* = 10.34 Å, *b* = 15.34 Å, *c* = 20.91 Å and β = 103.11°. The basis of the crystal structure is C₁₈H₃₆La₂O₁₈. The crystallographic data were indexed in the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC 731722 and can be obtained free of charge at www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html or from CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. It is to be noted that the precursor powder has the same XRD pattern as the single crystal, indicative for the new lanthanum propionate complex.

3.2. Infrared spectroscopy

The FT-IR spectra of the coating solution, precursor powder and of the single crystal are given in Fig. 4. From these spectra,

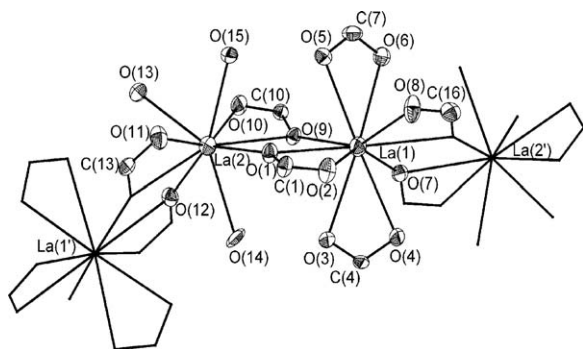


Fig. 2. The molecular structure of [La₂(OOCCH₂CH₃)₆·(H₂O)₃]_n·3.5H₂O. The ethyl groups were omitted for simplicity.

information regarding the vibrational modes of the different functional groups present in the precursor have been extracted and compared with the spectra corresponding to pure La(acac)₃ and HPr. The FT-IR spectra of the coating solution, precursor powder and single-crystal differ from those of the lanthanum acetylacetonate and propionic acid initial reactants. Typical bands of the acetylacetonates were missing and some other bands were present giving evidence for the existence of propionates. The presence of propionic acid could be excluded in the powder and single crystal due to the absence of the C=O stretching vibration at 1710 cm⁻¹, which is characteristic for the COO⁻ functional group [12]. Instead, a band at 1540 cm⁻¹ could be observed which was assigned to the asymmetric stretching vibration ν_{as} (COO⁻), this being characteristic for propionates with growing intensity from the precursor solution to the single crystal. Furthermore, typical

Table 2

Crystallographic and structure refinement data for the single crystal precursor.

Empirical formula	C ₁₈ H ₃₆ La ₂ O ₁₈
Formula weight	818.29
<i>T</i> [K]	297(2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space-group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Cell parameters	<i>a</i> = 10.347(4) Å, <i>b</i> = 15.348(6) Å, <i>c</i> = 20.916(9) Å
α , β , γ (°)	90.00, 103.108(7), 90.00
Cell ratio	<i>a</i> / <i>b</i> = 0.6742, <i>b</i> / <i>c</i> = 0.7338, <i>c</i> / <i>a</i> = 2.0215
Cell volume	3235.04(574) Å ³
<i>Z</i>	4
Calc. density	1.50188 g/cm ³
No. reflections collected	22528
Crystal size	0.23 mm × 0.22 mm × 0.20 mm
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0926
<i>R</i> ₂ [all]	0.1179
GOF on <i>F</i> ²	1.217

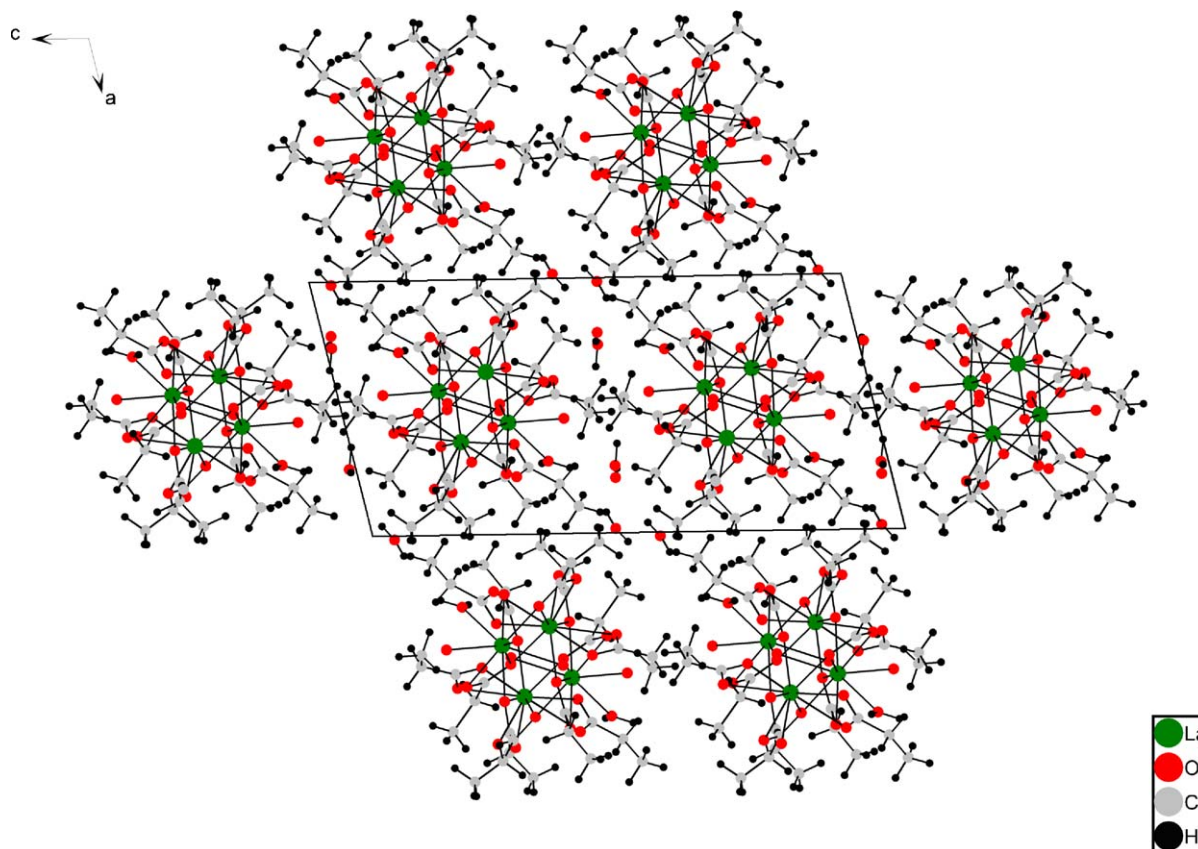


Fig. 3. Crystal packing of $[\text{La}_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ along the b axis.

vibration bands for propionates were found at $1076\text{--}1078$, $892\text{--}900$ and $808\text{--}814\text{ cm}^{-1}$. As can be clearly seen, the spectrum of the precursor coating solution and of the powdered precursor solution are similar to the spectrum of the single crystal. Vibration modes corresponding to HPr have been identified in the coating solution, the most significant being at 1707 , 1465 , 1283 cm^{-1} attributed to $\text{C}=\text{O}$ asymmetric stretch, CH_3 asymmetric bend and $\text{C}\text{--}\text{O}$ stretch, respectively. This is in good agreement with the initial HPr excess. The new vibration modes, at 1538 , 1417 cm^{-1} are assigned to the coordination of lanthanum by the propionate ligand resulting in a complex compound. These vibrations have been identified at similar values in the precursor solution as more intense bands mainly attributed to the asymmetric and symmet-

ric of COO^- stretch in the propionate ligand [13]. The difference between the two COO^- frequencies $\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$ is indicative for the coordination type [14] of the metal ion by the carboxylate ion: chelating bidentate and bridging tridentate. In our case $\Delta\nu = 121\text{ cm}^{-1}$ is the same in all cases, indicative for a mixed coordination.

3.3. Thermal decomposition

The thermal decomposition behavior of the precursors was studied for a better understanding of the La_2O_3 film formation and to establish a suitable thermal treatment schedule, as well. Since the thermogravimetric-differential thermal analyses (TG-DTA) do not give information about the qualitative aspects of the evolved gases during the thermal decomposition, simultaneous quadrupole mass spectroscopy (QMS) on the gaseous reaction products has been performed. The results are presented in Fig. 5a and b. It is to be noticed that the interpretation of the TG-DTA-QMS results is rather difficult due to the fact that the analyses are performed under dynamic temperature conditions and, therefore, the system is not at thermodynamic equilibrium and, as a result, several decomposition reactions can take place at the same time. Nevertheless, corroborating the TG, DTA and QMS results, mainly three active temperature regions can be distinguished. In the first region, from $50\text{ }^\circ\text{C}$ to about $300\text{ }^\circ\text{C}$, the DTA curve (Fig. 5a) has a broad exotherm peak which presents two maxima at $150\text{ }^\circ\text{C}$ and $240\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The TG curve is consistent with the DTA one and the total weight loss in the first region is $\Delta m = 7.2\%$. The QMS spectra (Fig. 5b) have revealed that in this temperature range the evolved gas contains mainly H_2O ($m/z = 18$). A small content of CO_2 ($m/z = 44$) has been also evidenced at temperatures above $220\text{ }^\circ\text{C}$. In the second region, from $300\text{ }^\circ\text{C}$ to $475\text{ }^\circ\text{C}$, the DTA curve presents a strong endotherm peak at $420\text{ }^\circ\text{C}$ associated with a partial mass

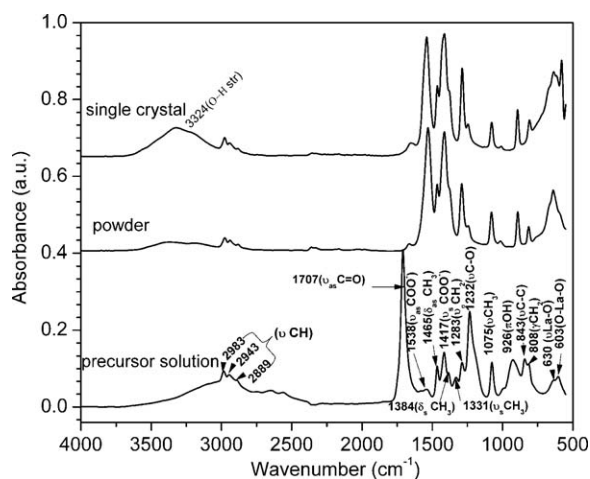


Fig. 4. FT-IR spectra of the precursor solution, powder and single crystal.

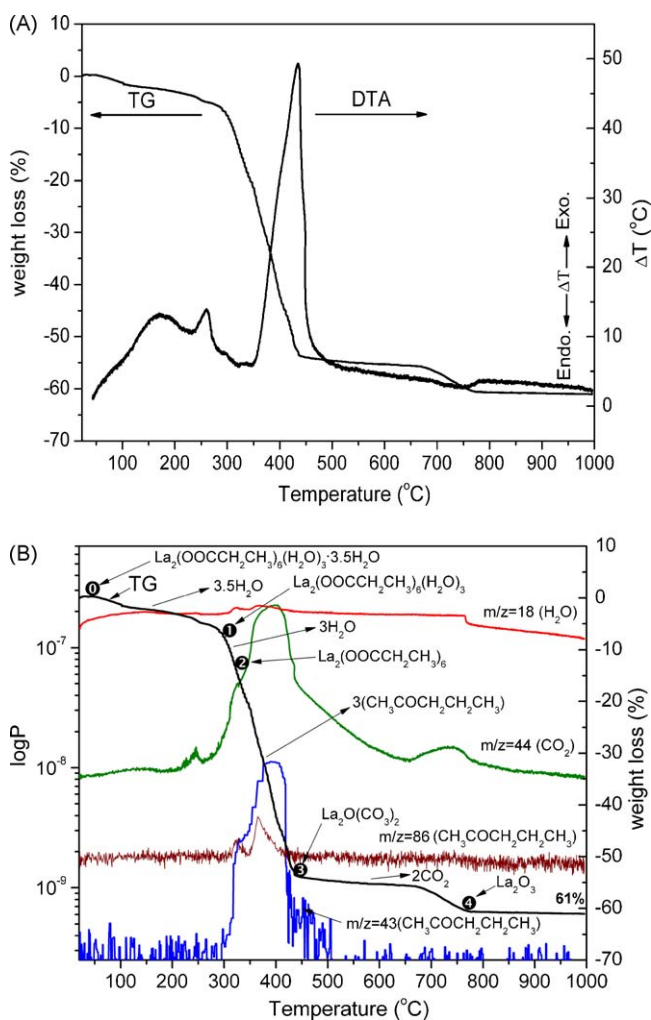


Fig. 5. TG-DTA (a) and correlated TG-MS (b) analyses for the $\text{La}(\text{acac})_3 + \text{HPr}$ powder. The numbers on the TG curve represent the end of the corresponding reactions (1)–(4).

loss of 47.7%. In this temperature region the correlation between TG-MS is remarkable, demonstrating a short response time (1 s) of the RGA and the accuracy of the method. It is evident that the main weight loss is due to the simultaneous evolution of the $m/z = 43, 44, 18$ fragments, corresponding to 2-pentanone, carbon dioxide and water, respectively. The significant growth of the $m/z = 44$ fragment indicates the evolution of CO_2 at the combustion of the organic moieties. The X-ray diffraction analyses (Fig. 6) have revealed that at 300 °C the resulting product is in an amorphous state.

This confirms that, in this temperature range, the sample is in a metastable state due to the complex decomposition reactions which finally lead to the elimination of the organic part of the $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ precursor molecule.

From 475 °C to 660 °C the TG curve slowly decreases with temperature. The relative weight loss in this temperature interval is of about 1.5%. The X-ray diffraction pattern of the precursor powder heat treated at 550 °C mainly exhibits the $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ oxycarbonate peaks, but La_2O_3 peaks can be also observed. The presence of La_2O_3 peaks is most probably due to the partial decomposition of $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ resulting La_2O_3 and CO_2 . This could explain the slow decrease, between 475 °C and 660 °C, of the CO_2 content in the DTA-TG chamber, as indicate the QMS measurements.

The third active region, from 660 °C to 780 °C, is characterized by the existence of an endothermic reaction at a temperature

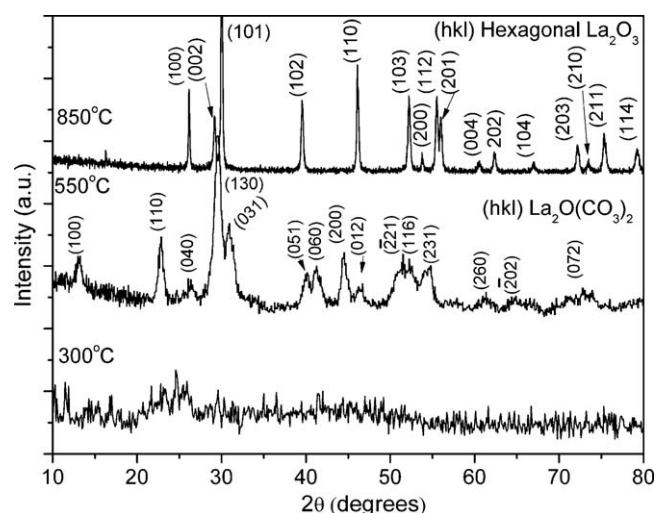
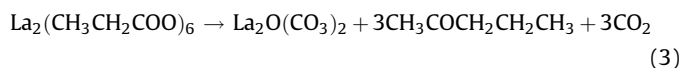
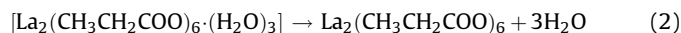
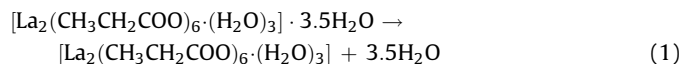


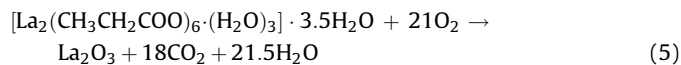
Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the precursor powder heat treated at 300 °C, 550 °C and powder at 850 °C.

around 750 °C. This reaction is accompanied by a relative weight loss of 6% due to the evolution of CO_2 , as demonstrated by the QMS analysis. From 780 °C up to 1000 °C the TG curve presents a plateau, demonstrating that the product resulted from the endothermic reaction is stable in this temperature range. The X-ray diffraction pattern (Fig. 6) of the precursor powder heat treated at 850 °C shows only the (hkl) peaks of the hexagonal La_2O_3 phase. Thus, the endothermic reaction at 750 °C corresponds to the complete transformation of $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ oxycarbonate into lanthanum oxide.

Taking into account these observations, one can presume that the decomposition of the precursor mainly takes place according to the following subsequent and superposed reactions:



The partial weight loss corresponding to these reactions are 7.2, 6.2, 41.5, 6%, for the reactions (1), (2), (3), and (4), respectively. According to Eqs. (1)–(4), the relative overall weight loss is 60.9% in good agreement with the experimental value of 61% of the overall decomposition reaction (5):



3.4. Structural and morphological properties of the La_2O_3 thin films

Fig. 7 shows the θ - 2θ scans for the La_2O_3 films grown on Si(111) single-crystalline substrates at 800 °C and 900 °C, respectively. The X-ray diffraction (GIXRD) pattern of the La_2O_3 film heat treated at 800 °C exhibits only the peaks of the hexagonal La_2O_3 phase. They are poorly defined, demonstrating a low degree of crystallinity of the film grown at 800 °C. An additional feature of the measured pattern is represented by the presence of the (3 1 1) Si peak. Normally, due to the measurement geometry, grazing

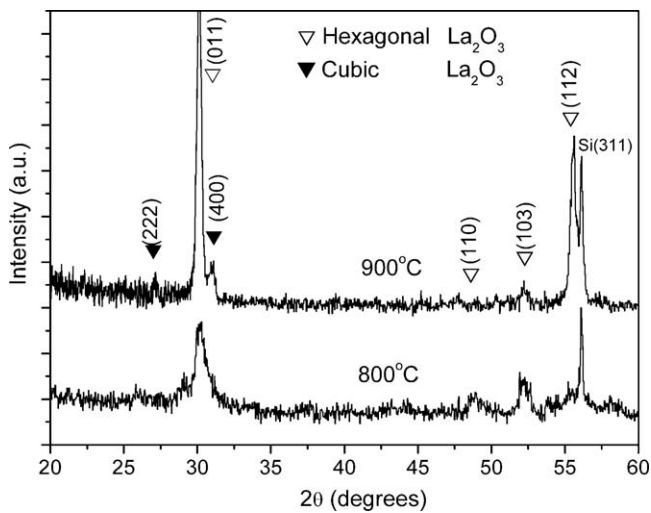


Fig. 7. XRD pattern of the La_2O_3 thin film deposited on Si.

incidence, no contribution from the monocrystalline substrate should have been observed. However, the (3 1 1) plane makes an angle of $\psi = 29.496^\circ$ with respect to the surface normal, thus when measured in a negative asymmetric configuration the Bragg angle corresponds to a value of $\theta_B - \psi = -1.435^\circ$. It is our belief that upon performing our measurements at an incident angle, 0.4° , close to the value of $\theta_B - \psi$, we are able to measure a part of the Si (3 1 1) peak, which also explains its low intensity. It is to be noted that the (3 1 1) tail appears in all the measured samples (see Fig. 7). The film heat treated at 900°C has a better crystallinity as revealed by the well defined peaks from the XRD pattern. Apart from the peaks of the hexagonal phase, the weak peaks corresponding to the cubic La_2O_3 are also present in the XRD pattern for the film heat treated at 900°C . As it was demonstrated [15–16], in the La_2O_3 thin film the cubic phase is stable at temperature higher than 900°C . It is to be noted that the transition temperature between the hexagonal and cubic phases depends on the thickness of the film [15]. The calculated hexagonal lattice parameters, after performing the angle correction due to the small incidence angle [17], are $a = 3.89 \text{ \AA}$ and $c = 6.33 \text{ \AA}$. The thickness of the film was evaluated from X-ray reflectometry measurements to be around the value of 35 nm. The mean grain size of the film derived from the (1 1 2) peak profile, using the Scherrer formula, is of 40.8 nm for the film grown at 900°C .

AFM investigations of the film morphology is presented in Fig. 8a and b for the film heat treated at 800°C and 900°C , respectively. The surface evolves from small, not very well defined crystallites, at 800°C , Fig. 8a, to large well defined needle shaped ones, at 900°C , Fig. 8b. The increase in film crystallinity is also reflected in the value of the root-mean-square roughness, which is relative low, 2 nm, for the 800°C film, and 5.6 nm for the 900°C film.

4. Conclusions

The $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ propionate precursor for high- k La_2O_3 thin films deposition by CSD has been synthesized using lanthanum acetylacetonate and propionic acid as reactants. The X-ray diffraction on the single crystal precursor has revealed that the two La atoms have different coordinations and a polymeric character due to the La(1)-O-La(2) chain. The crystallographic data were indexed in the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC

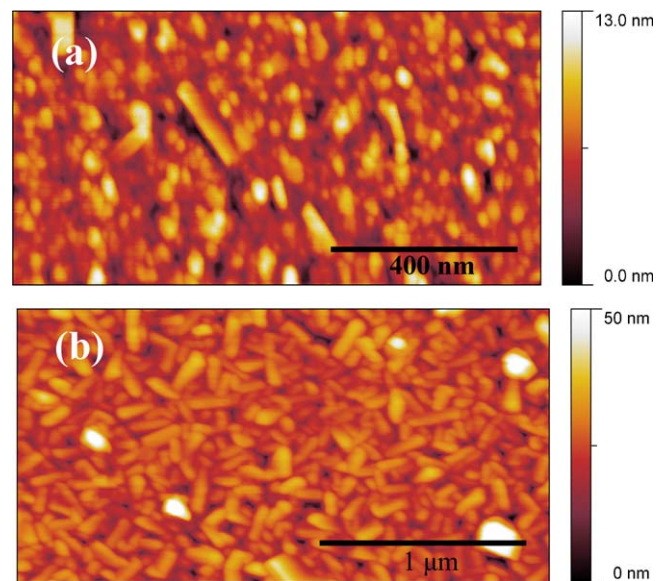


Fig. 8. AFM pictures of the La_2O_3 thin film heat treated at: (a) 800°C , (b) 900°C .

731722. The precursor was studied by XRD, TG-DTA-MS and FT-IR analysis resulting the main thermal decomposition steps towards the formation of La_2O_3 relevant for the optimisation of thin films fabrication process. Using the $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ coating solution, polycrystalline La_2O_3 thin films on Si(1 1 1) substrate have been successfully prepared. The AFM investigations of the as obtained La_2O_3 thin films have shown that the morphology is strongly dependent on the heat treatment temperature. Thus, the RMS is varying from 2 nm to 5 nm for the film heat treated at 800°C and 900°C , respectively. The surface roughness strongly depends on degree of crystallinity, as it was demonstrated by XRD and AFM analyses. The films grown at 800°C crystallizes in a hexagonal phase with lattice parameters $a = 3.89 \text{ \AA}$ and $c = 6.33 \text{ \AA}$, while the film grown at 900°C exhibits both hexagonal and cubic phases. It is to be noted that the La_2O_3 thin films are moisture sensitive and readily forms $\text{La}(\text{OH})_3$ during air exposure.

References

- [1] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) R1.
- [2] K. Pisecky, K. Husekova, L. Frohlich, J. Soltys, D. Machajdik, J.P. Espinos, M. Jergel, J. Jakabovic, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 7 (2004) 231.
- [3] Y. Zhao, M. Toyama, K. Kita, K. Kyuno, *J. Appl. Phys.* 88 (2006) 072904.
- [4] K. Kim, M. Paranthaman, D.P. Norton, T. Aytug, C. Cantoni, A.A. Gapud, A. Goyal, D.K. Christen, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) R23.
- [5] J.T. Dawley, P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, M.P. Siegal, *Phys. C* 402 (2004) 143–151.
- [6] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Molina, O. Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2099–2108.
- [7] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- [8] *International Tables for Crystallography*, vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [9] K. Brandenburg, DIAMOND. Release 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006.
- [10] L. Jongen, G. Meyer, K. Binnemans, *J. Alloys Compd.* 323–324 (2001) 142–146.
- [11] PC Spartan Pro-free Demo 5.0.1., Wavefunction, Inc., Irvine, CA 92612, USA, <http://www.wavefun.com>.
- [12] F.O. Koller, M. Huber, T.E. Schrader, *Chem. Phys.* 341 (2007) 200–206.
- [13] H. Provendier, C. Petit, J.L. Schmitt, A. Kiennemann, C. Chaumont, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4121.
- [14] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227.
- [15] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, S. Qiu, Y. Fu, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1677–1680.
- [16] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinisto, *Appl. Surf. Sci.* 174 (2001) 155–165.
- [17] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*, Wiley-VCH, 2006.